



Marcos André de Melo Otimização da produção de rolos cerâmicos
Pascoal Arromba



Marcos André de Melo Otimização da produção de rolos cerâmicos
Pascoal Arromba

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor João António Labrincha Batista, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro.

agradecimentos

À minha família e amigos e a todos os membros da produção e laboratório da Refrattari Speciali pelo incansável apoio.

À Refrattari Speciali a oportunidade que me proporcionou. Ao Eng^o Giuseppe Lisanti e Eng^a Claudia Donadelli pelo conhecimento científico transmitido e pela total disponibilidade demonstrada.

Ao Prof. Doutor João Labrincha ter aceite o desafio proposto e a total disponibilidade e apoio.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (Eng.^a Célia, Eng.^a Maria João e Eng.^o Bruno) pelo apoio.

Agradeço também ao Prof. Doutor Rui Silva que me orientou no processo de estabelecimento de protocolo ERASMUS MUNDUS com a empresa Refrattari Speciali.

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro
professor associado da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

palavras-chave

Refratários mulíticos, reutilização de resíduos de produção, controlo e optimização de processos.

resumo

O presente trabalho resulta de um estágio fabril na empresa Refratari Speciali (Itália) que se dedica à produção de rolos refratários sílico-aluminosos, particularmente do tipo mulítico. Uma parte significativa do tempo foi dedicada ao acompanhamento do processo fabril e ao controlo rotineiro das variáveis relevantes. Da mesma resultou um óbvio enriquecimento de conhecimentos práticos. Neste relatório são apresentadas as principais matérias-primas usadas, os métodos de conformação empregues e as propriedades relevantes a respeitar. Na parte introdutória é dada ainda uma perspectiva da evolução dos rolos refratários e refere-se a importância da incorporação de resíduos em matrizes cerâmicas.

Além do acompanhamento da actividade fabril, a empresa perspectivou desafios associados à melhoria produtiva, numa lógica de redução de custos e de reutilização de resíduos gerados no processo. Foram, por isso, estudadas novas formulações a partir do produto base de maior expressão comercial (K400R), com o intuito de baixar a temperatura de sinterização e incorporar uma fracção moída e crivada de rejeitos de rolos sinterizados. Pequenos ajustes nas percentagens dos outros componentes das misturas foram necessários e assumidos também numa lógica de poupança de custos com matérias-primas.

keywords

Mullite refractories, recycling residues of production, control and optimization of processes.

abstract

This work was made as a result of an internship in the company Refrattari Speciali (Italy) which produces silica-alumina refractory rollers, in particular mullitic refractories. A significant part of the time in this internship was dedicated to the monitoring of the manufacturing process and the routine control of his relevant variables. As a consequence of that, an enrichment of the practical knowledge about the process was achieved. In this report there are presented the main raw materials used, the shaping techniques used and the properties that must be controlled. In the introductory part is also given an overview on the evolution of refractory rollers and is referred the importance of the incorporation of waste in ceramic matrixes.

Besides the monitoring of the manufacturing activity, the corporation has set some challenges associated with improving production, having in mind the cost reduction and reuse of waste generated in the process. Following this logic there were studied new formulations taking by base the product with the most expression in the sales of the company (K400R), in order to lower the sintering temperature and incorporate a fraction of milled and sifted waste of sintered roller. Small adjustments on the composition of the mixtures were necessary taking by base the logic of the reduction of costs with raw materials.

Lista de Símbolos

TOT – Camada de ligações tetraédrica-octaédrica-tetraédrica
TO – Camada de ligações tetraédrica-octaédrica
MET – Microscópio eletrónico de transmissão
 g/cm^3 – Grama por centímetro cúbico
K – Grau kelvin
 Kg/cm^2 – Quilograma por centímetro quadrado
GPa – Giga Pascal
 $^{\circ}\text{C}$ – Grau centígrado
W/ (m.K) – watt por metro por kelvin
MPa – Mega Pascal
 μm – Micrómetro
atm – Medida de pressão atmosférica
MEV – Microscópio eletrónico de varrimento
cm – Centímetro
R – Refratariedade
a – Número molar de alumina
b – Número molar de sílica
c – Número molar óxidos alcalinos
TZP – Zircónia tetragonal policristalina
PSZ – Zircónia parcialmente estabilizada
CSZ – Zircónia estabilizada na fase cúbica
RF – Resistência à flexão
 σ – Tensão nominal
E – Módulo de elasticidade
 ϵ – Extensão nominal
G – Módulo de corte
 ν – Módulo de Poisson
E (P) – módulo de Young do material de um material com porosidade
 E_0 – Módulo de Young de um material denso
P – Porosidade
 ΔT_c – Diferença de temperatura crítica
A – Constante geométrica do material
B – Constante geométrica do material
 β – Número de Biot
 σ_f – Módulo de rotura
 α – Coeficiente de dilatação térmica
 P_i – Peso inicial
 P_R – Peso residual
 H_R – Humidade residual
Bar – Unidade de pressão
 L_{molde} – Comprimento do molde
 L_{provete} – Comprimento do provete
Esp – Espessura

Larg – Largura

d_{apoios} – Distância entre apoios do flexímetro

P – Carga aplicada pelo flexímetro

Kg/cm^2 – Quilograma por centímetro quadrado

P_{seco} – Peso do material seco

$P_{\text{húmido}}$ – Peso do material húmido

AA – Absorção de água

g/mol – Grama por mol

d_{uniaxial} – deslocamento uniaxial do rolo

d_{externo} – diâmetro externo do rolo

d_{interno} – diâmetro interno do rolo

P_{imerso} – Peso imerso de uma secção de rolo

PA – Porosidade aberta



Marcos André de Melo Otimização da produção de rolos cerâmicos
Pascoal Arromba



Marcos André de Melo Otimização da produção de rolos cerâmicos
Pascoal Arromba

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor João António Labrincha Batista, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro.

agradecimentos

À minha família e amigos e a todos os membros da produção e laboratório da Refrattari Speciali pelo incansável apoio.

À Refrattari Speciali a oportunidade que me proporcionou. Ao Eng^o Giuseppe Lisanti e Eng^a Claudia Donadelli pelo conhecimento científico transmitido e pela total disponibilidade demonstrada.

Ao Prof. Doutor João Labrincha ter aceite o desafio proposto e a total disponibilidade e apoio.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (Eng.^a Célia, Eng.^a Maria João e Eng.^o Bruno) pelo apoio.

Agradeço também ao Prof. Doutor Rui Silva que me orientou no processo de estabelecimento de protocolo ERASMUS MUNDUS com a empresa Refrattari Speciali.

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro
professor associado da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

palavras-chave

Refratários mulíticos, reutilização de resíduos de produção, controlo e optimização de processos.

resumo

O presente trabalho resulta de um estágio fabril na empresa Refratari Speciali (Itália) que se dedica à produção de rolos refratários sílico-aluminosos, particularmente do tipo mulítico. Uma parte significativa do tempo foi dedicada ao acompanhamento do processo fabril e ao controlo rotineiro das variáveis relevantes. Da mesma resultou um óbvio enriquecimento de conhecimentos práticos. Neste relatório são apresentadas as principais matérias-primas usadas, os métodos de conformação empregues e as propriedades relevantes a respeitar. Na parte introdutória é dada ainda uma perspectiva da evolução dos rolos refratários e refere-se a importância da incorporação de resíduos em matrizes cerâmicas.

Além do acompanhamento da actividade fabril, a empresa perspectivou desafios associados à melhoria produtiva, numa lógica de redução de custos e de reutilização de resíduos gerados no processo. Foram, por isso, estudadas novas formulações a partir do produto base de maior expressão comercial (K400R), com o intuito de baixar a temperatura de sinterização e incorporar uma fracção moída e crivada de rejeitos de rolos sinterizados. Pequenos ajustes nas percentagens dos outros componentes das misturas foram necessários e assumidos também numa lógica de poupança de custos com matérias-primas.

keywords

Mullite refractories, recycling residues of production, control and optimization of processes.

abstract

This work was made as a result of an internship in the company Refrattari Speciali (Italy) which produces silica-alumina refractory rollers, in particular mullitic refractories. A significant part of the time in this internship was dedicated to the monitoring of the manufacturing process and the routine control of his relevant variables. As a consequence of that, an enrichment of the practical knowledge about the process was achieved. In this report there are presented the main raw materials used, the shaping techniques used and the properties that must be controlled. In the introductory part is also given an overview on the evolution of refractory rollers and is referred the importance of the incorporation of waste in ceramic matrixes.

Besides the monitoring of the manufacturing activity, the corporation has set some challenges associated with improving production, having in mind the cost reduction and reuse of waste generated in the process. Following this logic there were studied new formulations taking by base the product with the most expression in the sales of the company (K400R), in order to lower the sintering temperature and incorporate a fraction of milled and sifted waste of sintered roller. Small adjustments on the composition of the mixtures were necessary taking by base the logic of the reduction of costs with raw materials.

Lista de Símbolos

TOT – Camada de ligações tetraédrica-octaédrica-tetraédrica
TO – Camada de ligações tetraédrica-octaédrica
MET – Microscópio eletrónico de transmissão
 g/cm^3 – Grama por centímetro cúbico
K – Grau kelvin
 Kg/cm^2 – Quilograma por centímetro quadrado
GPa – Giga Pascal
 $^{\circ}\text{C}$ – Grau centígrado
W/ (m.K) – watt por metro por kelvin
MPa – Mega Pascal
 μm – Micrómetro
atm – Medida de pressão atmosférica
MEV – Microscópio eletrónico de varrimento
cm – Centímetro
R – Refratariedade
a – Número molar de alumina
b – Número molar de sílica
c – Número molar óxidos alcalinos
TZP – Zircónia tetragonal policristalina
PSZ – Zircónia parcialmente estabilizada
CSZ – Zircónia estabilizada na fase cúbica
RF – Resistência à flexão
 σ – Tensão nominal
E – Módulo de elasticidade
 ϵ – Extensão nominal
G – Módulo de corte
 ν – Módulo de Poisson
E (P) – módulo de Young do material de um material com porosidade
 E_0 – Módulo de Young de um material denso
P – Porosidade
 ΔT_c – Diferença de temperatura crítica
A – Constante geométrica do material
B – Constante geométrica do material
 β – Número de Biot
 σ_f – Módulo de rotura
 α – Coeficiente de dilatação térmica
 P_i – Peso inicial
 P_R – Peso residual
 H_R – Humidade residual
Bar – Unidade de pressão
 L_{molde} – Comprimento do molde
 L_{provete} – Comprimento do provete
Esp – Espessura

Larg – Largura

d_{apoios} – Distância entre apoios do flexímetro

P – Carga aplicada pelo flexímetro

Kg/cm^2 – Quilograma por centímetro quadrado

P_{seco} – Peso do material seco

$P_{\text{húmido}}$ – Peso do material húmido

AA – Absorção de água

g/mol – Grama por mol

d_{uniaxial} – deslocamento uniaxial do rolo

d_{externo} – diâmetro externo do rolo

d_{interno} – diâmetro interno do rolo

P_{imerso} – Peso imerso de uma secção de rolo

PA – Porosidade aberta

Índice

1. Introdução	1
1.1. Classificação dos produtos refratários.....	3
1.2. Refratários sílico-aluminosos.....	3
1.2.1. Refratários mulíticos	3
1.3. Matérias-primas de refratários mulíticos	7
1.3.1. Argilas e caulinos.....	7
1.3.2. Sílica.....	8
1.3.3. Alumina	9
1.3.4. Alumina tabular	11
1.3.5. Alumina calcinada	12
1.3.6. Alumina hidratada.....	12
1.3.7. Alumina reativa	12
1.4. Refratários de zircónia	12
1.5. Refratários de alumina-mulite-zircónia	13
1.6. Métodos de conformação de refratários	14
1.6.1. Extrusão.....	14
1.7. Propriedades dos materiais refratários	15
1.7.1. Refratariedade simples	16
1.7.2. Refratariedade sob carga	17
1.7.3. Fluência	18
1.7.4. Propriedades mecânicas	19
1.7.4.1. Constantes elásticas	19
1.7.4.2. Resistência à compressão.....	20
1.7.5. Propriedades físicas	20
1.7.5.1. Porosidade	21
1.7.5.2. Geometria e espessura.....	21
1.7.6. Resistência ao ataque químico	22
1.7.7. Resistência ao choque térmico	23



1.8. Evolução dos rolos refratários cerâmicos.....	25
1.9. Reutilização de resíduos industriais.....	27
2. Realização experimental.....	30
2.1. Controlo de matérias-primas.....	30
2.1.1. Teste de humidade residual	31
2.1.2. Análise granulométrica	31
2.1.3. Teste de perda ao fogo (apenas para argilas e caulinos)	32
2.1.4. Teste de retração linear	32
2.1.4.1. Teste de retração linear para inertes	32
2.1.4.2. Teste de retração linear para argilas e caulinos	32
2.1.5. Teste de resistência à flexão dos provetes.....	33
2.1.6. Teste de absorção de água	33
2.1.7. Teste para detecção de impurezas	34
2.2. Formulação de pastas cerâmicas.....	34
2.3. Descrição do processo de produção industrial.....	37
2.4. Testes de controlo laboratorial de rolos refratários	39
3. Resultados experimentais e discussão	42
3.1. Formulação de novas pastas cerâmicas	42
3.2. Caracterização de rolos moídos na Refrattari Speciali	47
3.3. Formulação de pastas com uso de resíduos de rolos moídos e temperaturas máximas inferiores ao ciclo normal de K400R.....	50
3.4. Cálculo da poupança com a introdução de resíduos e diminuição da temperatura de cozedura com novas formulações de pastas.....	59
4. Conclusão.....	60
Bibliografia	62



Índice de tabelas

Tabela 1 - Propriedades de rolos K400R.....	2
Tabela 2 - Propriedades da mulite, ou de materiais com elevado teor em mulite.....	7
Tabela 3 – Propriedades do corundo ou de materiais com alto teor em alumina.....	11
Tabela 4 – Propriedades da alumina tabular e da alumina calcinada.....	11
Tabela 5 - Fases normalmente encontradas em microestruturas refratárias e respetivos pontos de fusão ¹	17
Tabela 6 - Propriedades de alguns tipos de rolos produzidos pela Refrattari Speciali.	30
Tabela 7 – Composição química das matérias-primas que constituem a pasta K400R.	31
Tabela 8 – Composição de uma pasta de K400R.....	35
Tabela 9 - Composição química de uma pasta de K400R antes e após sinterização.	35
Tabela 10 – Cálculo da percentagem de sílica livre presente numa pasta de K400R após sinterização.....	36
Tabela 11 - Cálculo da alumina teórica presente na formulação da pasta K400R.	37
Tabela 12 - Composição (% ponderal) da pasta K400R standard e da K400R v1.	43
Tabela 13 - Propriedades das pastas de K400R v1 e K400R standard, no forno laboratorial com temperatura máxima de 1565°C.	43
Tabela 14 - Propriedades das pastas de K400R e K400R v1, sinterizadas industrialmente à temperatura máxima de 1565°C.	45
Tabela 15 – Propriedades das pastas de K400R v1 e K400R standard cozidas no forno 3 com temperatura máxima de 1540°C.	46
Tabela 16 – Composição (% ponderal) de matérias-primas de pastas K400R v1 e K400R v2.....	47
Tabela 17 – Propriedades de pastas de K400R v1 e K400R v2 cozidas no forno industrial a Tmáxima=1540°C.....	47
Tabela 18 – Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos peneirados a granulometria < 0,5 a 0,3 mm e alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm.....	48
Tabela 19 - Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água dos materiais que contêm rolos sinterizados, moídos e peneirados em malhas de 0,5-0,3, 0,25-0,2 e <0,045 mm.....	49
Tabela 20 - Composição química (% ponderal) de resíduos de rolos, após moagem na empresa Zabo.....	49
Tabela 21 - Distribuição granulométrica de alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm e de rolos moídos na Zabo.	50
Tabela 22 - Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos moídos na empresa Zabo e a alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm. .	50
Tabela 23 – Composição (% ponderal) de matérias-primas de pastas K400R, K400R v1, K400R v2, K400R v3, K400R L1, K400R L2 e K400R L3.....	51
Tabela 24 - Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas K400R, K400R L1, K400R L2 e K400R L3, preparados laboratorialmente e cozidos a 1540°C.....	52
Tabela 25 - Propriedades de pastas de K400R, K400R v1, K400R v2, K400R v3, K400R L1, K400R L2 e K400R L3 cozidas a Tmáxima=1540°C.	52
Tabela 26 – Valores dos coeficientes de expansão térmica de 20 a 1000°C de amostras das pastas de K400R, v2, v3, L2 e L3.	57
Tabela 27 - Custos das matérias-primas usadas e o custo por quilograma de cada pasta, em Abril de 2011.....	59
Tabela A 1 – Ciclo de cozedura de matérias-primas.....	66



Tabela A 2 - Propriedades das pastas de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas, à escala laboratorial.	70
Tabela A 3 - Distribuição granulométrica de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm e de rolos moídos na R.S.	71
Tabela A 4 - Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos peneirados a granulometria < 0,5 a 0,3 mm e alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm.....	71
Tabela A 5 – Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos peneirados a granulometria <0,5 a 0,3 mm, <0,25 a 0,2 e <0,045 mm.	71
Tabela A 6 - Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos moídos na empresa Zabo e a alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm.	72
Tabela A 7 - Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para as pastas K400R, L1, L2 e L3.	72

Índice de figuras

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema $Al_2O_3-SiO_2$	4
Figura 2 - Desenvolvimento, com o aumento da temperatura, da microestrutura de amostras de caulino, em pó e extrudidas.	6
Figura 1 - Expansão térmica dos minerais de sílica.	9
Figura 2 - Sequência da desidratação de diferentes hidróxidos de alumina em ar, onde as zonas abertas são zonas de transição.	10
Figura 3 - Representação esquemática das estruturas polimórficas da zircónia: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica.	13
Figura 4 - Propriedades dos refratários.....	16
Figura 5 - Aplicações dos diferentes tipos de rolo produzidos pela R.S. variando com o produto que se pretende cozer e a zona de cozedura onde são utilizados.	26
Figura 6– Carga suportada por rolos de K400R de diferentes diâmetros e comprimentos, a uma temperatura de 1200°C.....	27
Figura 7 – Representação esquemática dos requisitos envolvidos na reincorporação de um resíduo numa matriz cerâmica.	28
Figura 8 – Forno laboratorial usado na cozedura de provetes de matéria-prima.	33
Figura 9 – Porosímetro usado para determinação de absorção de água.....	34
Figura 10 – Processo de fabrico e estágios onde há formação de resíduos da empresa Refrattari Speciali.....	39
Figura 11 - Módulo de teste para determinação da resistência ao choque térmico.	40
Figura 12 - Valores de retração de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas de cozedura (laboratorial).....	44
Figura 13 - Valores de absorção de água de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas de cozedura (laboratorial).	44
Figura 14 - Valores de porosidade aberta de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas de cozedura (laboratorial).	45
Figura 15 – Representação da distribuição granulométrica de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm e rolo moído com granulometria entre 0,5 a 0,3mm.....	48
Figura 16 - ATD de uma pasta de K400R.	54
Figura 17 - ATD de uma pasta de K400R v2.....	54
Figura 18 – ATD de uma pasta de K400R v3.....	55
Figura 19 - ATD de uma pasta de K400R L1.....	55
Figura 20 - ATD de uma pasta de K400R L2.....	56
Figura 21 - ATD de uma pasta de K400R L3.....	56



Figura A 1 - Determinação da flexão sofrida por um rolo refratário após aplicação de uma carga, de modo a calcular E.....	66
Figura A 2 - Secagem dos rolos após teste de resistência à flexão.	67
Figura A 3 – Amostras de rolo refratário após ciclo do porosímetro.	67
Figura A 4 - Extrusão à escala laboratorial de um rolo refratário.	68
Figura A 5 – Provetes de pasta cerâmica com rolo moído e peneirado entre 0,5 a 0,3 mm e alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm, após sinterização.....	68
Figura A 6 – Provette de pasta cerâmica com rolo moído e peneirado entre 0,5 a 0,3 mm, após sinterização.....	69
Figura A 7 - Provetes de pastas cerâmicas com rolo moído e peneirada entre 0,5 a 0,3, 0,25 a 0,2 e inferior a 0,045 mm respetivamente, após sinterização.....	70
Figura A 8 - Dilatometria de um provete cozido de K400R.	73
Figura A 9 - Dilatometria de um provete cozido de K400R v2.....	73
Figura A 10 - Dilatometria de um provete cozido de K400R v3.	74
Figura A 11- Dilatometria de um provete cozido de K400R L2.....	74
Figura A 12 – Dilatometria de um provete cozido de K400R L3.....	75





1. Introdução

A empresa italiana Refrattari Speciali foi fundada no ano de 1973, no coração do polo cerâmico italiano, mais propriamente em Roteglia, Castellarano, na região de Régio Emília. A sua atividade iniciou-se com a produção de material cordierítico para a produção de pigmentos cerâmicos, e produção de sanitários, porcelana e loiça de mesa. Atualmente a produção da fábrica focaliza-se também na produção de rolos cerâmicos. Esta empresa é uma referência a nível mundial na produção de rolos cerâmicos e produtos em cordierite. A certificação, obtida em 1996, com a norma ISO 9001:2000, garante a eficiência na produção. A *R.S.* encontra-se fortemente empenhada a combater as enormes tensões comerciais a nível global, fixando para 2011 alguns pontos de investigação sobre os quais deveria trabalhar:

1. Menor impacto a nível ambiental;
2. Melhoria da qualidade do produto face ao ataque mundial dos países asiáticos (nomeadamente da China);
3. Redução de custos;
4. Apresentação de novos produtos com a perspectiva de entrada em novos mercados.

Devido à agressividade de alguns países manifestada pelo uso de sistemas irregulares de penetração de mercado – por exemplo, o dumping industrial (preço de exportação do produto é inferior ao seu preço normal) – e apoiado pelos seus governos, existem enormes dificuldades para as pequenas e médias empresas europeias. Deste modo os setores protegidos ou semi-protegidos da globalidade do mercado, como é o dos refratários, devem procurar a inovação, pois esta é a única maneira de se defenderem destes ataques e continuarem a prosperar no mercado.

As prioridades de investigação da *R.S.* para 2011 foram então definidas:

(i). Otimização da produção de rolos refratários sílico-aluminosos

Diminuição da temperatura e do tempo de cozedura. Redução do consumo de matérias-primas com reciclagem e introdução de resíduos gerados durante o processo de produção dos rolos em novas formulações de pastas cerâmicas. Este é um projeto importantíssimo e determinante para a série de rolos de designação comercial K400R, que representa cerca de 40% das vendas da empresa.

A tabela 1 apresenta a composição química e mineralógica de um rolo de K400R da Refrattari Speciali, bem como as principais propriedades físicas e térmicas que servem de distinção para outros tipos de rolos sílico-aluminosos.



Tabela 1 - Propriedades de rolos K400R.

Análise química (%)	Al ₂ O ₃	73-76
	SiO ₂	16-18
	ZrO ₂	5-6
	Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	<1
	CaO+K ₂ O+Na ₂ O	<1
Análise mineralógica (%)	Mulite (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	45-50
	Corundo (α -alumina)	23-25
	Zircónia (ZrO ₂)	5-6
	Fase Vítreia (SiO ₂)	20-25
	Absorção de água (%)	7,76-8,25
	Densidade (g/cm ³)	2,65-2,75
	Porosidade aberta (%)	16-18
	Coeficiente de expansão térmica (20-1000°C) (1/K)	5,8-6,1 x 10 ⁻⁶
	Resistência à flexão (20°C) (MPa)	> 39,2
	Módulo de Young (20°C) (GPa)	> 60
	Resistência ao choque térmico (nº ciclos)	> 4 ciclos
	Temperatura máxima de uso (°C)	1270

(ii). Cordierite para suporte de ciclo rápido

Na parte laboral da fábrica onde é feita a produção de produtos de cordierite há o compromisso de melhorar a qualidade da placa cerâmica de modo a aumentar o número de ciclos suportados e ampliar o espectro de condições de trabalho (como tempos mais longos e temperaturas superiores). O mercado pretende do fabricante melhoramentos, já que existem alguns países em desenvolvimento a produzirem refratários deste tipo e poderão apresentar um custo inferior do produto cordierítico.

(iii). Rolos de SiC

Os rolos em carboneto de silício, ou Carsial (denominação comercial), apresentam um ótimo desempenho em certas zonas do forno onde reduzem alguns defeitos de produção na zona de arrefecimento rápido. Atualmente este rolo apresenta custos elevados, gera grande quantidade de resíduos e alguns problemas a nível de produção. Todos estes aspetos devem ser melhorados de modo a que o rolo apresente uma boa relação qualidade/preço, de modo a garantir competitividade nos mercados dos cerca de quarenta países para os quais a R.S. exporta.

Esta tese de mestrado baseia-se no desenvolvimento de rolos refratários sílico-aluminosos, nomeadamente de um rolo que satisfaça as condições do ponto (i).



1.1. Classificação dos produtos refratários

Podem ser feitas várias classificações de refratários, mas do ponto de vista químico podem ser divididos em três categorias:

- Ácidos – nos quais a refratariedade se baseia no alto teor em sílica (SiO_2). Estes reagem com os refratários básicos. Exemplos deste tipo de refratários são a sílica e os compostos ricos em alumina (Al_2O_3) e argilas¹;
- Básicos – aqueles que contêm uma elevada proporção em MgO , CaO ou ambos e podem reagir com refratários ácidos. A magnesite (MgCO_3), a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), a cromite (FeCr_2O_4) e a zircónia (ZrO_2) são exemplos de refratários básicos¹;
- Neutros – incluem refratários como o carbono e a mulite que resistem ao ataque ácido e básico de refratários e suas escórias¹.

Deve ser evitado o contacto entre refratários ácidos e básicos já que da sua reação irá resultar a formação de compostos com baixo ponto de fusão. Quando são usados refratários ácidos e básicos, os mesmos deverão ser separados por uma camada de refratário neutro.

Dentro destes três grupos existem várias divisões, dependendo da composição química e mineralógica, o objetivo com que são usados e algumas propriedades físicas como a densidade ou a porosidade².

1.2. Refratários sílico-aluminosos

Os refratários argilosos (sílico-aluminosos) foram provavelmente os primeiros a serem usados pelo Homem. As argilas refratárias tornam-se plásticas quando misturadas com a água e foram especialmente úteis na produção de cadinhos para fusão de metais e vidros. Apesar do desenvolvimento de outros materiais mais refratários e com melhor resistência ao ataque químico, são ainda amplamente usados³.

Por vezes é incluída sob a designação de sílico-aluminosos a generalidade dos refratários do sistema sílica-alumina, no entanto é mais comum subdividi-los em três grandes grupos³:

- Argilosos (cauliníticos, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com 24 a 45% de alumina;
- À base de silimanite (e outros minerais do tipo Al_2SiO_5) com 45 a 65% de alumina;
- Mulíticos ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), com 65 a 75% de alumina.

1.2.1. Refratários mulíticos



A mulite é a única fase de solução sólida do sistema alumina-sílica estável à pressão atmosférica⁴. Mesmo a altas temperaturas a estabilidade estrutural da mulite é superior à do corundo. O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 , apresenta-se na figura 1³.

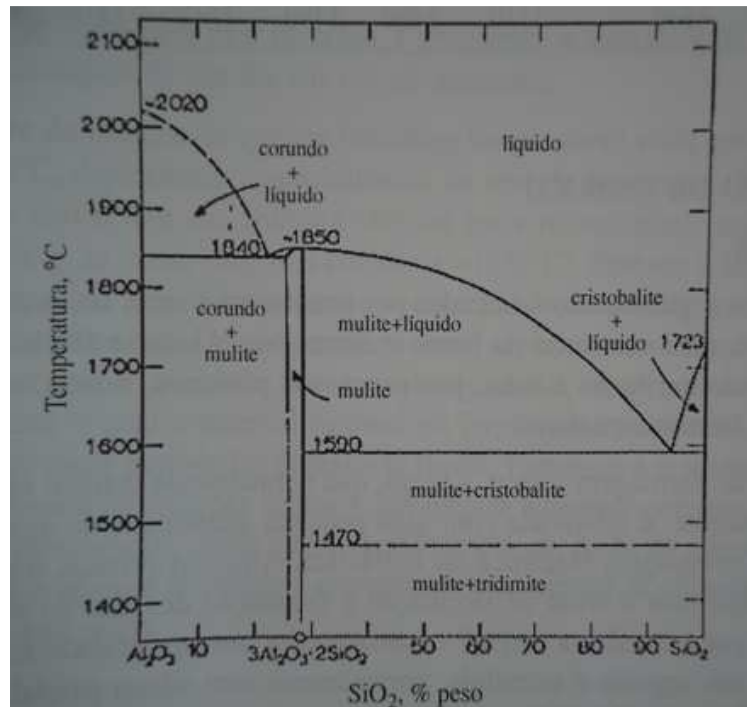


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 ³.

As composições mais refratárias neste sistema contêm 72 a 100% de alumina. Nestas, a primeira fase líquida forma-se a 1840°C e os sólidos em equilíbrio abaixo desta temperatura são a mulite e a α -alumina. Nas misturas com menos alumina do que mulite, o primeiro líquido forma-se a 1590°C e os sólidos em equilíbrio são a mulite e a cristobalite ou a tridimite abaixo dos 1470°C³.

É provavelmente o material mais importante na área dos cerâmicos obtidos a partir de argilas, devido ao facto de ser o principal constituinte formado durante a cozedura de produtos de porcelana, grés, sanitários, faiança e da maioria dos cerâmicos estruturais⁵.

A mulite é normalmente constituída por cristais aciculares (em forma de agulhas finas) bem desenvolvidos, com cerca de 95% de mulite. Apresenta elevada estabilidade térmica, baixa expansão térmica e óptima resistência ao choque térmico e à corrosão química. Este refratário pode ser usado a temperaturas superiores a 1800°C⁶.

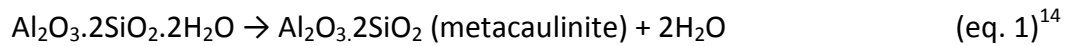
Durante as últimas décadas a mulite é vista como material de engenharia de alta temperatura. Consequentemente é de grande interesse o estudo e desenvolvimento de diferentes métodos para obtenção desta fase cristalina. O interesse no estudo da cinética de formação da mulite surge frequentemente associado à investigação da sinterabilidade da porcelana e à decomposição do argilomineral presente no caulino - a caulinite⁷⁻¹³.

A caulinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é usada para fabricar refratários de elevada qualidade. O caulino tem origem a partir de rochas feldspáticas ou graníticas e é formado por ação da água ou agentes lixiviantes². A temperatura de fusão da caulinite pura ronda 1770°C⁶.

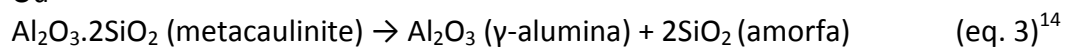
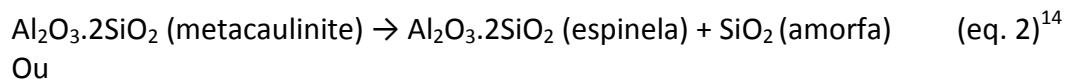
Alguns estudos¹¹⁻¹² apresentam a evolução da transformação de um caulino com o aumento da temperatura, da seguinte forma:



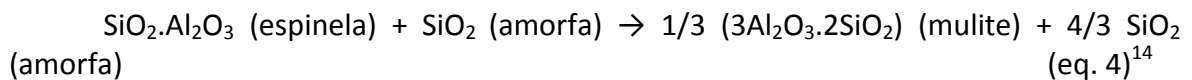
- (i) Eliminação de H₂O e dilatação do corpo (até cerca de 500 °C);
- (ii) Eliminação de água de cristalização com reação endotérmica (450 a 650°C) com perda de peso e retração do corpo, por quebra das ligações TOT/TO¹¹⁻¹².



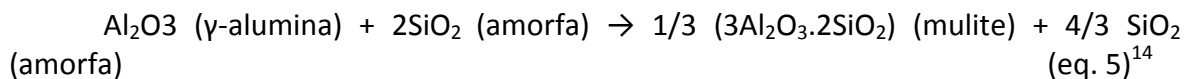
- (iii) Acima de 900°C ocorre uma reação exotérmica com formação da fase γ -alumina / espinela e sílica livre¹¹⁻¹²:



- (iv) Com sucessivo aumento da temperatura há formação de mulite e sílica livre¹¹⁻¹²:



Ou



- (v) Acima de 1200°C a sílica amorfa tende a formar cristobalite (sílica cristalina), que acima de 1500°C se transforma novamente em sílica amorfa¹¹.

Estudou-se a diferença na evolução microestrutural, durante a cozedura da caulinite, em amostras em pó e extrudidas. Os estudos foram realizados entre 800 e 1400°C, sujeitando as diferentes amostras ao mesmo tratamento térmico. Foi feita uma avaliação das microestruturas obtidas por MET. As diferenças registadas estão representadas na figura 2¹³.



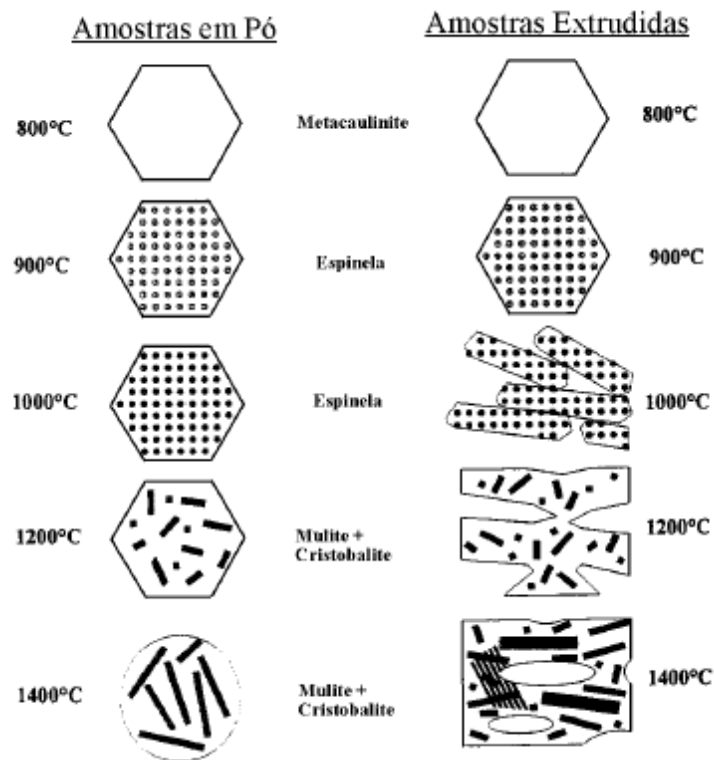


Figura 2 – Desenvolvimento, com o aumento da temperatura, da microestrutura de amostras de caulino, em pó e extrudidas¹³.

A 1000°C a espinela que cristaliza em ambas as amostras, aparenta estar menos orientada nas amostras extrudidas. Acima de 1300°C, os cristais de mulite nas amostras extrudidas, apresentam o dobro do tamanho dos cristais das amostras em pó.

A cristobalite é apenas detectável a 1400°C nas amostras extrudidas. A justificação baseia-se no facto do crescimento dos cristais de mulite de forma acicular^{14,15,16} ser feito à custa do transporte de material entre as partículas originais de metacaulinite, onde há trocas entre as regiões ricas em sílica amorfa e regiões ricas em γ -alumina. Como as distâncias entre as partículas extrudidas são menores (já que a energia superficial é menor), a viscosidade é menor nestas amostras¹³.

Outros estudos^{10,14} apontam para a presença de mulite primária a 1100°C, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (mulite 1:1) e que para temperaturas superiores a 1200°C se forma mulite secundária, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulite 3:2). No caso da mulite secundária, foram identificados^{10,13} dois tipos (tipo II e III) e referem que a diferença surge no maior alongamento dos cristais de mulite para o último tipo. Conclui-se que a mulite do tipo III, ou mulite terciária, se encontra associada à matriz líquida e precipita em zonas onde o líquido é mais rico em alumina.

Estudou-se¹² ainda a influência do tratamento térmico na microestrutura da mulite 3:2, para temperaturas compreendidas entre 900-1630°C e na presença de baixos teores de álcalis. A presença de 0,28 % em peso de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$, com impurezas principais, origina uma redistribuição da microestrutura através de três etapas:

- Dissolução dos grãos de mulite;
- Formação de uma fase líquida;
- Crescimento de grão a partir da fase líquida.

À medida que a temperatura aumenta, o crescimento de grão a partir da fase líquida sobrepõe-se ao efeito da dissolução dos grãos de mulite e desenvolve-se uma microestrutura bimodal, com aumento do número de grãos lamelares.

A composição inicial de matérias-primas condiciona o processo de mulitização sendo, no entanto, a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ o fator mais importante na evolução do crescimento dos grãos de mulite¹⁶.

A reação de mulitização fica completa a uma temperatura muito inferior, se a quantidade de alumina na amostra for superior à correspondente estequiometria da mulite, minimizando a quantidade de sílica cristalina livre (que apresenta elevados coeficientes de expansão). Se o teor de alumina presente for muito elevado, após a reação de mulitização ficar completa, o excesso de alumina pode originar um rearranjo estrutural e ocorre cristalização de α -alumina. É de notar que o crescimento desta fase não se efetua por extração de alumina da mulite¹⁷.

A tabela 2 apresenta algumas propriedades típicas da mulite.

Tabela 2 - Propriedades da mulite, ou de materiais com elevado teor em mulite.

Propriedade	Valor
Densidade ¹⁸ (g/cm^3)	3-3,17
Coefficiente de expansão térmica (25 a 800°C) ¹⁹ ($1/^\circ\text{C}$)	5×10^{-6}
Condutividade térmica, 92-96% densificação (a 20°C) ¹⁸ W/(m.K)	2
Resistência à flexão - 90 % mulite ¹⁹ , 1450°C (MPa)	109±35
Resistência à flexão – mulite 3:2 ²⁰ , 1200°C (MPa)	260±15
Resistência à flexão – mulite 3:2 ²⁰ , 1300°C (MPa)	200± 20
Resistência à flexão – mulite 3:2 ²⁰ , 1400°C (MPa)	120±25
Resistência ao choque térmico, Rct [*] , amostra 3x4x45 mm ²¹ (°C)	200
Resistência ao choque térmico, Rct [*] , amostra 9x12x45 mm ²¹ (°C)	175

* Rct é a diferença de temperatura máxima admitida pelo corpo em condições estáveis de aquecimento, sem ocorrer fissuração.

1.3. Matérias-primas de refratários mulíticos

1.3.1. Argilas e caulinos

As argilas e caulinos são constituídos por diversos tipos de minerais argilosos que se distinguem entre si pela composição química, tipo de estrutura cristalina, pelas dimensões das partículas, pela sua estrutura microscópica e propriedades como a plasticidade ou a absorção de água.

Os caulinos distinguem-se das argilas por apresentarem menor concentração de impurezas e menor plasticidade, podendo apresentar tamanhos de partícula entre 0,1 a 0,005 mm. As suas propriedades dependem da rocha que os originou¹.



Quando aquecidos iniciam a vitrificação a temperaturas entre 1450 a 1500°C, dependendo da sua composição química².

As características das argilas dependem principalmente da composição mineralógica. A caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), haloisite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), illite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) ou montmorilonite ($(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)² são alguns dos minerais a partir dos quais se podem produzir produtos refratários mulíticos.

As argilas possuem diferentes graus de plasticidade e podem conter quantidades residuais de outros minerais e impurezas orgânicas. A matéria orgânica auxilia no aumento de plasticidade destes compostos. Com o aquecimento vão perdendo a sua água de estrutura e plasticidade e a partir de certa temperatura adquirem resistência mecânica. Caracterizam-se pelo elevado ponto de fusão e elevada capacidade de absorver água.

As principais impurezas das argilas são os óxidos de ferro e os óxidos de metais alcalinos. Se presentes em mais de 2% em peso, podem causar vitrificação ou contração e assim lascamento em serviço⁶. Também a matéria orgânica pode ser fonte de problemas se não for completamente oxidada na parte inicial da queima, formando o coração negro.

As argilas usadas em produtos refratários devem possuir elevada refratariedade, alto teor em Al_2O_3 e baixo teor em álcalis.

Embora a seleção de argilas refratárias tenha em conta a sua análise química ou refratariedade, propriedades como a plasticidade, retração na secagem e cozedura são igualmente importantes³.

Durante a cozedura, nos minerais argilosos, verificam-se transformações que são da maior importância para os materiais refratários. Estas transformações ocorrem tanto a nível físico-químico - na estrutura química e cristalina - e a nível mecânico - com modificações da dilatação, porosidade e resistência mecânica, entre outras. As temperaturas a que ocorrem estas transformações estão bem definidas e diferenciam os materiais entre si⁶.

1.3.2. Sílica

A sílica constitui cerca de 59% da camada exterior da terra, encontra-se muitas vezes combinada com outros óxidos, originando materiais que não são refratários³.

A sílica pode apresentar as formas cristalina (quartzo, tridimite, cristobalite) e amorfa (anidra ou hidratada).

O quartzo α é uma forma cristalina da sílica a baixas temperaturas. Existem transformações de fase no quartzo⁶ com a elevação de temperatura, transformações rápidas e reversíveis que correspondem a pequenas alterações no comprimento e direção das ligações entre os seus átomos, que se traduzem em expansão com aquecimento e retração com arrefecimento, como a transformação de quartzo alfa em quartzo beta.

As transformações de uma espécie em outra, como a transformação de quartzo beta em tridimite alfa e de tridimite alfa em cristobalite beta, envolvem a quebra das ligações Si-O-Si seguidas de rearranjo dos tetraedros SiO_4 . São por isso lentas e difíceis, ocorrem apenas com elevação de temperatura e são irreversíveis. No arrefecimento, e a pressões normais, a viscosidade é demasiado elevada para permitir modificações da rede cristalina.

As transformações da sílica cristalina iniciam-se a temperaturas definidas⁶:



- Próximo de 575°C o quartzo α começa a transformar-se em quartzo β , sendo esta uma reação rápida e reversível.
- Perto 870°C há transformação de quartzo β em tridimite α . É uma reação muito lenta.
- Ocorre conversão de tridimite α em cristobalite β a 1470 °C sendo uma reação que se dá lentamente. Dificilmente ocorre no sentido inverso.
- A 1713°C a cristobalite β começa a sofrer fusão.

A cristobalite é a espécie que mais sofre variação de volume, apresentando 2,5% de expansão linear até 1000°C. A espécie menos sensível é a sílica vítrea, que tem um coeficiente de expansão térmica muito baixo, como observado na figura 3³.

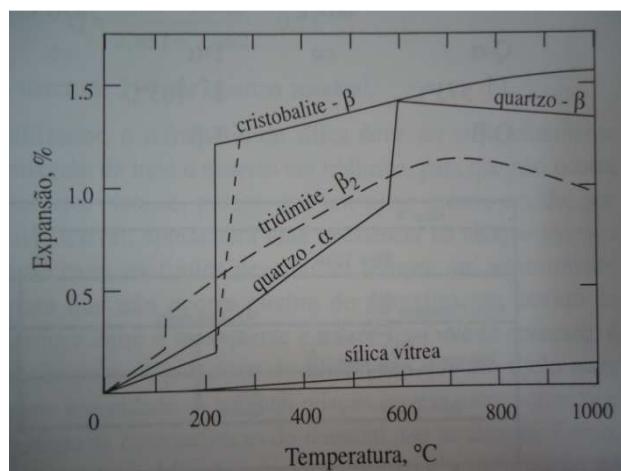


Figura 1 - Expansão térmica dos minerais de sílica³.

O quartzo α tem uma densidade relativa de 2,651, o quartzo β de 2,533, a tridimite α de 2,262 e a cristobalite β de 2,229.

A sílica vítrea é um vidro amorfo com alto teor de sílica (> 95%). É obtida em fornos de grafite a temperaturas superiores a 1700°C. A sua densidade relativa é 2,21 e possui uma elevada resistência ao choque térmico. O fumo de sílica facilita o processo de extrusão quando incluída nas pastas e diminui o coeficiente de expansão térmica do corpo. A sua temperatura de fusão situa-se próximo dos 1130°C⁶.

1.3.3. Alumina

A alumina e os compostos à base de alumina dominam a maioria dos produtos cerâmicos, não apenas pelas suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, mas também pelo seu particular comportamento elétrico²².

A alumina (Al_2O_3) pode ser obtida a partir da decomposição de diferentes hidróxidos: gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boemite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) como demonstra a figura 4³.



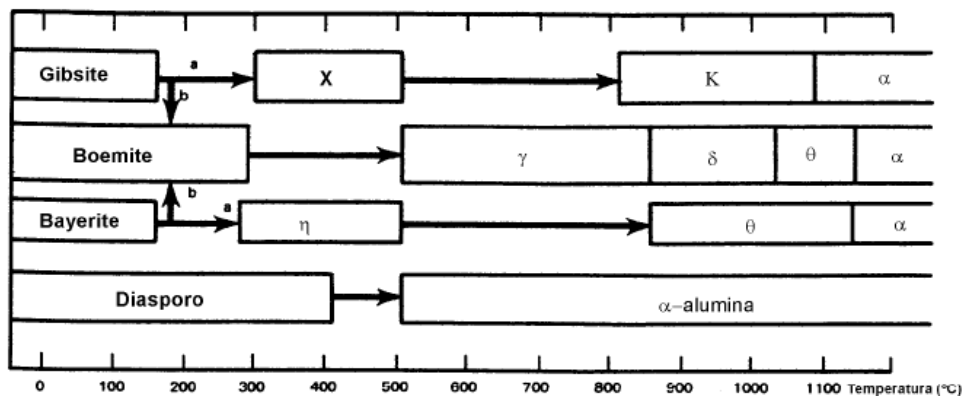


Figura 2 - Sequência da desidratação de diferentes hidróxidos de alumina em ar, onde as zonas abertas são zonas de transição³.

A fase denominada por α -alumina (ou corundo) encontra-se definitivamente presente a partir dos 1150°C, exceto para o caso do diásporo em que a sua presença é antecipada (500°C)²³. O corundo é a única forma da alumina que permanece estável quando aquecida acima de 1000°C, apresentando estrutura cristalina trigonal.

A alumina é usualmente produzida através do processo Bayer que pode ser resumido da seguinte forma¹:

- (i) $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{NaOH} (\text{aq})$ (sob pressão de 25-30 atm e próximo de 250°C) \rightarrow $\text{NaAl}(\text{OH})_4 (\text{aq})$ – processo de digestão (eq. 6)
- (ii) $\text{NaAl}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{NaOH} (\text{aq})$ – separação de fases com resíduo insolúvel e líquido verde (eq. 7)
- (iii) $2\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ – calcinação acima de 1000°C que forma cristais puros de alumina. (eq. 8)

A quantidade de hidróxido de sódio usada é variável, permitindo controlar propriedades como a granulometria ou a área superficial específica⁶. Também o perfil de tempo/temperatura controla a granulometria formada¹.

Normalmente o processo Bayer produz agregados de granulometria considerável. Estes devem ser moídos de modo a aumentar a sinterabilidade. O grau de moagem requerido depende do tipo de aplicação da alumina. Uma moagem extensa pode produzir partículas de tamanho muito fino, mas pode também introduzir contaminações substanciais. Um controlo cuidadoso do processo e do meio de moagem pode originar aluminas com 99,99% de pureza¹.

Algumas propriedades da alumina apresentam-se na tabela 3.



Tabela 3 – Propriedades do corundo ou de materiais com alto teor em alumina.

Propriedade	Valor
Densidade ^{24,25,26} (g/cm ³)	3,7-4,0
Coeficiente de expansão térmica - 90 % Al ₂ O ₃ (25 a 800°C) ²⁷ (1/°C)	8,1 x 10 ⁻⁶
Coeficiente de expansão térmica, Al ₂ O ₃ densa (50 a 200°C) ²⁸ (1/°C)	5-7 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica, 92-96% densificação (a 20°C) ²⁹ W/(m.K)	25,9-32,8
Resistência à flexão - 90 % Al ₂ O ₃ ³⁰ (MPa)	330 ± 48
Resistência ao choque térmico, Rct [*] , amostra 3x4x45 mm ³⁰ (°C)	200
Resistência ao choque térmico, Rct [*] , amostra 9x12x45 mm ³⁰ (°C)	175
Módulo de elasticidade - 90 % Al ₂ O ₃ (módulo de Young) ³¹ (GPa)	275 ± 40

* Rct é a diferença de temperatura máxima admitida pelo corpo em condições estáveis de aquecimento, sem ocorrer fissuração.

A alumina pode ser classificada como hidratada, calcinada, tabular e reativa.

1.3.4. Alumina tabular

O nome tabular deriva deste tipo de alumina apresentar maioritariamente cristais de morfologia lamelar⁶. Esta morfologia é conseguida pelo aquecimento de cristais com 2 cm de diâmetro de alumina a temperaturas superiores a 1925°C, abaixo da temperatura de fusão, até perto da conversão total dos cristais de corundo para cristais alongados e hexagonais, com tamanhos entre 40 e 200 µm. A alumina formada apresenta cristais duros e densos com elevada condutividade térmica¹.

A alumina tabular é caracterizada pela resistência ao choque térmico. Possui ainda elevada resistência à corrosão uma vez que não é atacada pela maior parte dos ácidos ou alcalinos, com exceção do ácido fluorídrico¹.

É usada na produção de refratários que contêm elevado teor de alumina, quando o grau de pureza da alumina tabular varia entre 90 a 99%⁶.

Na tabela 4 é feita uma comparação de algumas propriedades da alumina tabular e calcinada¹.

Tabela 4 – Propriedades da alumina tabular e da alumina calcinada.

Composição em peso (%)	Alumina	
	Tabular	Calcinada (branca)
Al ₂ O ₃	99,5	>99
SiO ₂	0,01-0,02	0,01-0,05
Fe ₂ O ₃	0-0,3	0,03-0,15
Na ₂ O	0,03-0,36	0,02-0,5
TiO ₂		0,01-0,02
MgO		
Densidade (g/cm ³)	3,56	3,86
Ponto de fusão (°C)	2040	2050
Coeficiente de expansão térmica (1/°C) (20 a 1000°C)		8,5 x 10 ⁻⁶



1.3.5. Alumina calcinada

Obtém-se após calcinação da alumina hidratada a temperaturas entre 1100°C e 1350°C. Após o tratamento térmico obtêm-se agregados com diâmetro entre 0,1 e 30 µm.

Os diversos tipos de alumina calcinada resultam de diferentes perfis de tempo e temperatura usados na calcinação⁶.

1.3.6. Alumina hidratada

A alumina hidratada ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é produzida a partir da decomposição das matérias-primas como a boemite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a jaspe (com a mesma fórmula química) e a gibsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)⁶.

Forma-se através de uma solução de aluminato de sódio da qual, após purificação, precipita em hidróxido de alumínio, como descrito no processo Bayer. São obtidos cristais monoclinicos de diâmetro médio entre 30 a 50 µm. O peso específico da alumina hidratada é 2,42 g/cm³².

A sua composição química deve conter uma baixa percentagem de Fe_2O_3 e TiO_2 , já que estes óxidos formam eutéticos de baixo ponto de fusão com a alumina⁶.

1.3.7. Alumina reativa

É caracterizada por elevada reatividade térmica e por ser sinterizável a temperaturas mais baixas que outros tipos de aluminas (a cerca de 1550-1650°C). Contém mais de 99,5% de alumina e é moída até uma granulometria muito fina, inferior a 1 µm¹ com o objetivo de favorecer a sinterização a temperaturas mais baixas⁶. A alumina reativa é usada em aplicações que requerem um elevado desempenho mecânico a alta temperatura¹.

1.4. Refratários de zircónia

A zircónia apresenta excelente resistência química e refratariedade. Estas propriedades proporcionam aplicações^{32,33} a altas temperaturas e em ambientes quimicamente agressivos onde a integridade estrutural é importante.

A zircónia pura possui três formas polimórficas⁶ à pressão atmosférica: monoclinica, tetragonal e cúbica, esquematizadas na figura 7³⁴.



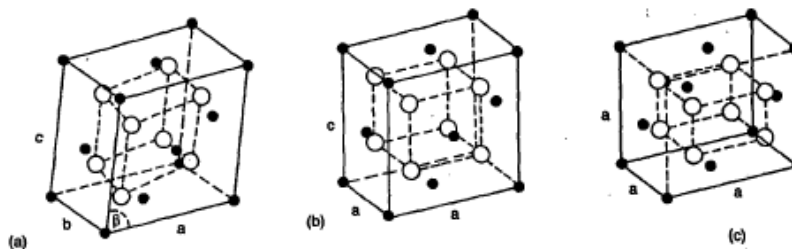


Figura 3 - Representação esquemática das estruturas polimórficas da zircónia: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica. O = átomos de oxigénio e • = átomos de Zr.³⁴

A estrutura cúbica é estável desde a temperatura de fusão (2680°C) até 2350°C, transformando-se em tetragonal. A fase tetragonal transforma-se em monoclinica a 1170°C, que é estável à temperatura ambiente. A estrutura monoclinica é única forma de zircónia encontrada na natureza.

A transformação de fase da zircónia tetragonal para monoclinica é de grande importância tecnológica por ser de natureza martensítica³⁵. Esta transformação é acompanhada de uma variação volumétrica de 3 a 5% que durante o aquecimento ou arrefecimento, podendo causar colapso estrutural. O vasto campo de aplicação das cerâmicas à base de zircónia deve-se à estabilização à temperatura ambiente, das estruturas tetragonal e cúbica. A estabilização é conseguida com a adição de óxidos de cálcio, magnésio, ítrio ou cério.

A estabilização destas fases origina materiais denominados por zircónias estabilizadas - TZP, PSZ e CSZ^{33, 36}.

A zircónia do tipo TZP, zircónia totalmente estabilizada, possui alta resistência mecânica e à abrasão, associada a valores relativamente elevados de tenacidade à fratura, sendo adequada para aplicações estruturais.

A zircónia parcialmente estabilizada, PSZ, é utilizada principalmente como refratário, por apresentar elevada resistência química e ao choque térmico.

A zircónia estabilizada na fase cúbica, CSZ, possui elevada condutividade iónica, sendo importante para aplicações em eletrólitos sólidos.

As propriedades dependem do grau de estabilização e do tipo e quantidade de estabilizador usado. Os refratários de zircónia apresentam elevadas propriedades mecânicas à temperatura ambiente, e até temperaturas de 1500°C. Devido a este facto são usados como material estrutural em fornos de alta temperatura que podem chegar até 2000°C. A sua reduzida condutividade térmica permite que seja usado como material de isolamento térmico. A desvantagem do uso da zircónia é o seu preço elevado⁶.

1.5. Refratários de alumina-mulite-zircónia

Os cerâmicos à base de alumina apresentam elevada refratariedade, dureza, resistência mecânica e resistência ao ataque químico. No entanto, apresentam fratura frágil, pelo que é impensável o seu uso perante elevado choque térmico ou em aplicações estruturais que requerem elevada resistência mecânica.

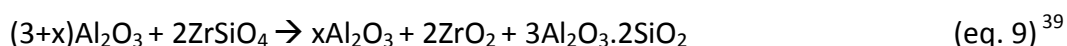
A adição de zircónia à alumina como aditivo de sinterização é praticada com objetivo de densificar o corpo cerâmico. A adição de uma pequena quantidade de zircónia



em alumina forma uma solução sólida que promove o processo de densificação pela criação de defeitos³⁷.

A adição de uma segunda fase de zircónia numa matriz de alumina origina aumento de resistência à flexão e de tenacidade à fratura³⁸.

Podem ser introduzidas partículas de zircónia quando se procede à sinterização da alumina com o zircão (ZrSiO_4). A grande vantagem da utilização deste método reside no seu baixo custo. Para além da formação de ZrO_2 , há também a formação de mulite que proporciona um mecanismo de aumento de tenacidade adicional devido à sua geometria acicular. Este processo ocorre de acordo com a equação³⁹:



O processo de sinterização com esta reação apresenta, no entanto, a desvantagem da reação de dissociação do zircão formar porosidade, contribuindo para uma diminuição da densidade e de propriedades mecânicas como o módulo de Young.

Nas amostras com baixo teor de zircónia ocorre diminuição de resistência à flexão, em relação às amostras de alumina pura, devido ao aumento de porosidade que ocorre com a dissociação do zircão. O aumento das quantidades de alumina e zircónia na matriz cerâmica provoca uma queda de σ_f devido ao elevado volume de poros, fenómeno de coalescência e presença de microfissuras.

O módulo de Young do material relaciona-se com soma dos módulos de Young de cada fase presente na matriz, ponderando a sua fração em volume. Com o aumento dos teores de zircónia e mulite, o módulo de Young diminui em relação à alumina pura, pois os módulos de Young da zircónia e da mulite são inferiores aos da alumina³⁹.

Assim, o material refratário será constituído por agulhas de mulite entrelaçadas e cristais de alumina, mergulhado num vidro silicioso que contém a generalidade das impurezas como os óxidos de sódio, potássio, cálcio, ferro ou titânio³.

1.6. Métodos de conformação de refratários

As propriedades dos materiais refratários dependem da sua composição química, mineralógica, da sua microestrutura e do seu método de conformação. A microestrutura está intimamente relacionada com o método usado para transformar matérias-primas em produtos – o processo de fabrico é a via para melhorar o tempo de vida dos refratários em serviço³.

Na indústria de refratários são utilizadas algumas técnicas de conformação, dependendo da aplicação e, por isso, das propriedades que o refratário deve ter. Entre os métodos de conformação usados em produtos refratários destacam-se a moldagem à mão ou efetuada por maquinaria, a moldagem por enchimento, a prensagem seca ou semi-seca, a conformação por extrusão ou a prensagem a quente.

1.6.1. Extrusão



No processo de fabrico a estudar, a conformação da pasta cerâmica é feita por extrusão.

A plasticidade pode ser definida como a propriedade exibida por um material que, após alteração da sua forma inicial sem rotura, por aplicação de uma força exterior, mantém essa mesma forma, depois de retirada a força ou quando esta é reduzida^{40,41}. É precisamente esta propriedade das pastas cerâmicas, que é determinante para o processo de conformação por extrusão⁴². O sucesso da extrusão cerâmica depende da capacidade do material para fluir plasticamente e por isso está diretamente relacionada com a composição da pasta a extrudir.

As pastas cerâmicas extrudíveis são constituídas por dois componentes: um de carácter descontínuo - o pó - e por uma fase contínua - fase líquida. O comportamento da pasta em termos plásticos está dependente^{40,43}:

- (i). Da forma e distribuição de tamanhos de grão;
- (ii). Da química de superfície;
- (iii). Do comportamento reológico da fase líquida;
- (iv). Da fracção volúmica e da densidade de empacotamento do pó.

Pastas cerâmicas com elevados teores de materiais inertes (chamote, alumina, zircónia, feldspato, sílica, entre outras) apresentam menor plasticidade, enquanto que pastas constituídas por elevados teores de argilas gordas se caracterizam por possuírem elevada plasticidade. A presença de aditivos, nomeadamente lubrificantes e ligantes orgânicos, pode ser indispensável para a obtenção de uma plasticidade adequada para a extrusão de peças cerâmicas.

Quando os aditivos se combinam com água ou outro líquido, contribuem grandemente para a plasticidade do material de alimentação do processo de extrusão.

O processamento de grandes quantidades de peças por extrusão obriga à concepção de uma fieira devidamente ajustada ao produto. Quando perfeita, a fieira pode ser usada durante vários anos na produção do mesmo produto cerâmico, sem qualquer tipo de alteração⁴³. No desenvolvimento de um rolo cerâmico, o diâmetro da fieira deverá ser ajustado tendo em conta que o diâmetro final do rolo deverá estar dentro de uma determinada gama de valores, e que a pasta cerâmica sofre uma determinada percentagem de retração após secagem e cozedura.

As extrusoras de hélice podem ser de dois tipos: de hélice simples ou de duas hélices. Na cerâmica, as extrusoras de dupla hélice são de utilização mais frequente, com o movimento conferido por motores eléctricos, com ou sem variação de velocidade, e apresentam uma câmara de vácuo localizada entre as duas hélices.

1.7. Propriedades dos materiais refratários

A indústria que consome cerca de 60% da produção global de refratários é a da produção de ferro e aço, qualquer alteração no método de produção dos mesmos irá alterar fortemente as exigências dos refratários. A indústria cerâmica usa 9% da produção, a metalurgia dos não ferrosos 8%, a de fusão do vidro cerca de 5%, tal como o



processamento de minerais. A indústria química e petroquímica aproximadamente 4% e as utilidades públicas 1%³.

As normas alemãs definem como material refratário aquele em qual a resistência pirométrica é equivalente a um cone pirométrico não inferior ao número 26², correspondente a uma temperatura de fusão de 1580°C. Os materiais altamente refratários iniciam a sua fusão entre 1780 e os 2000°C e os super-refratários acima de 2000°C².

As propriedades dos materiais refratários são numerosas, como podemos observar pela figura 8³.

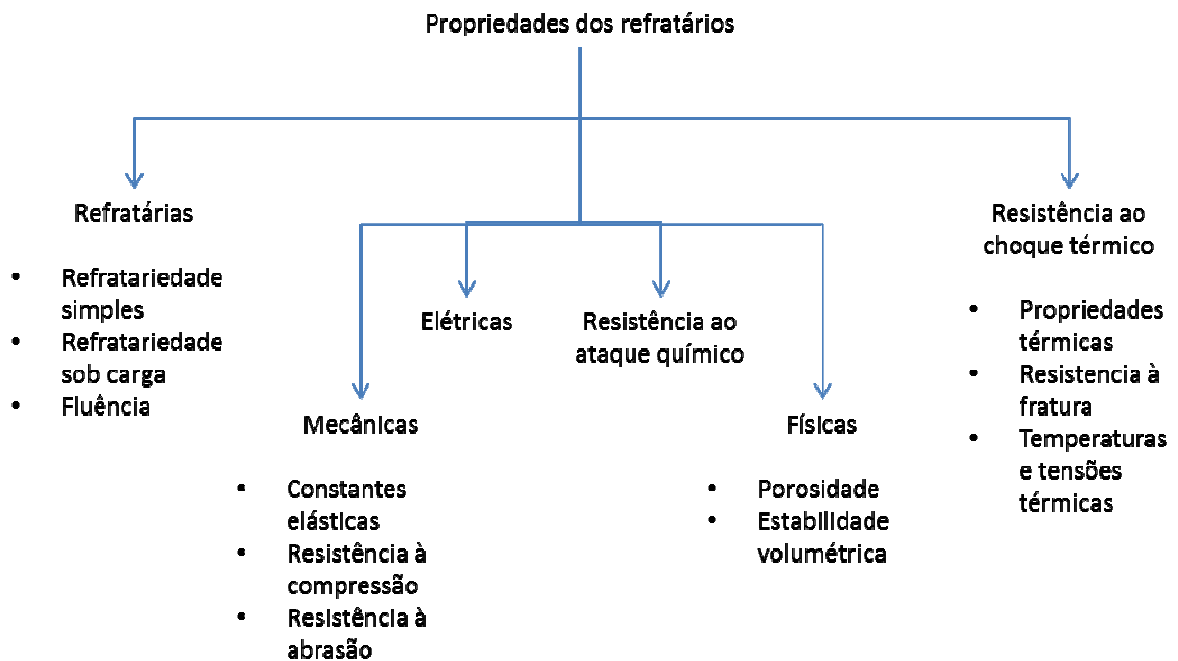


Figura 4 - Propriedades dos refratários.

Irão ser apenas abordadas as propriedades que se consideram mais importantes para a classificação de vários tipos de rolos refratários na Refrattari Speciali.

1.7.1. Refratariedade simples

Existem variadíssimos tipos de refratários com composições e microestruturas complexas. Normalmente a refratariedade está associada à temperatura a que o material inicia a sua fusão. Contrastando com compostos puros que têm um ponto de fusão distinto e facilmente definido, como verificado na tabela 5, os refratários amolecem ou fundem num intervalo de temperatura. Este depende do teste ou condições de serviço. Para condições padrão pode-se definir refratariedade como o poder do material resistir ao efeito de altas temperaturas².

Tabela 5 - Fases normalmente encontradas em microestruturas refratárias e respectivos pontos de fusão¹.

Fase	Fórmula química	Temperatura de fusão (°C)
Carbono	C	4000
Sílica	SiO ₂	1723
Alumina	Al ₂ O ₃	2050
Magnésia	MgO	2800
Cálcia	CaO	2572
Doloma	MgO.CaO	-
Forsterite	2MgO.SiO ₂	1890
Espinela	MgO.Al ₂ O ₃	2135
Mulite	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1810
Enstatite	MgO.SiO ₂	1557
Silicato de Cálcio	2CaO.SiO ₂	2130
Crómia	Cr ₂ O ₃	2275
Zircónia	ZrO ₂	2690
Carboneto de silício	SiC	2500
Nitreto de silício	Si ₃ N ₄	1878

Mantendo as condições de igualdade para todos os outros fatores que influenciam a fusão, quanto maior o teor de alumina, mais elevado será o ponto de fusão⁶.

Quando o material refratário é aquecido há formação de fase líquida, e à medida que a viscosidade do líquido diminui, o material começa a deformar-se. A natureza da fase líquida formada depende:

- (i). Da composição química e mineralógica;
- (ii). Do tamanho de partícula;
- (iii). Da taxa de aquecimento;
- (iv). Do tamanho e forma do corpo;
- (v). Da atmosfera que rodeia o cerâmico.

Quanto menor o tamanho médio de partícula maior é a taxa de amolecimento. Esta depende ainda da microestrutura do corpo (porosidade, densidade e do tamanho médio de poro)³.

Alguns refratários contêm fase líquida à temperatura de serviço em quantidade suficiente para relaxar as tensões que se formam com o aquecimento ou arrefecimento. Outros deformam-se através do movimento de deslocamentos ou mecanismos de difusão (fluência). É necessário que se saiba a que temperatura a fluência se torna suficientemente rápida para que a relaxação das tensões impeça as variações térmicas bruscas de serem destrutivas.

1.7.2. Refratariedade sob carga



No estudo inicial da refratariedade verificou-se a associação dos efeitos de tensão e temperatura, ou seja, refratariedade sob carga, que é a capacidade do material resistir ao efeito da temperatura quando sujeito a uma carga externa³.

A deformação sob carga de um refratário a temperatura elevada é essencialmente função da composição química e equilíbrio das fases presentes. A viscosidade da fase vítrea e a porosidade são também fatores a ter em conta.

Para uma pequena quantidade de líquido formada no corpo cerâmico, não existe deformação, mas antes fratura, mais ou menos paralela à superfície onde é exercida a força de compressão. Daí o fenómeno de descasque que se observa na face quente de quase todos os refratários. A presença de porosidade tem três efeitos:

- Aumenta a tensão aplicada na parte densa do material, já que há redução da área onde é aplicada a força;
- Fornece um mecanismo interno de deformação, pois o material denso flui pelos poros;
- Dependendo da forma e distribuição, os poros podem atuar como concentradores de tensões e conduzir a colapso por fratura³.

A refratariedade sob carga é determinada submetendo uma amostra de material a carga constante e a temperatura crescente. Irá existir uma temperatura para a qual o material começa a amolecer e a deformar, acabando por colapsar.

1.7.3. Fluência

O termo fluência é usado, na tecnologia de refratários, para descrever o processo de deformação plástica devida a tensões resultantes de uma carga aplicada, induzido por calor.

Em oposição à refratariedade sob carga, a fluência é geralmente determinada a temperatura constante e carga crescente, para determinar a carga máxima permitida a uma determinada temperatura, e a extensão da deformação se existir. A importância dos testes de fluência em refratários deve-se ao facto de reproduzirem com melhor aproximação as condições reais de serviço nos fornos, devido ao efeito cumulativo da temperatura e do tempo³.

Para além da refratariedade depender da composição, fases em equilíbrio e microestrutura, é influenciada pelo estado de tensões e da temperatura.

Observa-se uma perda súbita de resistência à fluência à temperatura de amolecimento da fase vítrea. Quando a matriz funde, os grãos ganham mobilidade. Se o líquido formado tem uma viscosidade baixa, a formação de uma pequena quantidade de líquido é suficiente para que o refratário colapse³.

Em sistemas viscosos, como os de alumino-silicatos, a grande quantidade de líquido permite a eliminação de poros. Sistemas de grão fino, com muitas fronteiras de grão sinterizadas, fluem mais facilmente do que sistemas de grão grosseiro. A fluência é mais difícil quando os grãos são grandes, entrelaçados e existe pouca porosidade³.



1.7.4. Propriedades mecânicas

1.7.4.1. Constantes elásticas

As propriedades mecânicas dos refratários, principalmente as relacionadas com a resistência mecânica, são propriedades bastante importantes, pois se um refratário colapsa prematuramente, deixa de ser capaz de desempenhar as funções para as quais terá sido desenvolvido.

Em relação aos rolos refratários, durante o seu uso são sujeitos a forças de corte, causadas por flexão aquando da passagem de uma peça cerâmica por si, e a forças de torção, já que durante o seu uso dentro do forno, o mesmo rola com uma determinada velocidade⁶.

Se as deformações provocadas no material durante o seu uso se anularem, as tensões sofridas também se anulam e assim o corpo retoma a sua forma original. O corpo tem um comportamento elástico.

Se por outro lado o corpo sofrer deformação permanente, ou seja, não retoma a sua forma original atinge-se o campo plástico. Como visto anteriormente a alta temperatura, devido à fluência de fase líquida, as deformações sofridas são plásticas.

Considerando a tração ou compressão uniaxial de um provete cilíndrico, verifica-se que se alonga ou se comprime proporcionalmente ao esforço aplicado de acordo com a lei de Hooke:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (\text{eq. 10})$$

A tensão, σ , é proporcional à deformação sofrida pelo corpo, ϵ . E é o módulo de Young que depende do tipo de material.

Na prática é também importante considerar a relação entre dilatação transversal e axial. No campo elástico a relação entre as duas é constante, sendo esta relação descrita como o módulo de Poisson, ν . G traduz o módulo de corte. Se o material é isotrópico (as propriedades são independentes da direção) e homogêneo (as propriedades não variam pontualmente), estas três constantes elásticas apresentam entre si a seguinte relação:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{eq. 11})$$

O módulo de Young pode ser determinado, medindo a deformação uniaxial que um corpo sofre quando sujeito a uma determinada carga.

Atendendo apenas às propriedades mecânicas do rolo, pretende-se o maior módulo de Young possível. No entanto, valores elevados implicam baixa resistência ao choque térmico. Esta propriedade tem maior importância que o módulo de Young, na elaboração de um novo rolo refratário. Assim testes empíricos indicam que o rolo refratário não deve possuir valores de E superiores a 90-95 GPa⁶.



O valor de E é uma propriedade intrínseca do material já que depende das fases presentes no mesmo. Depende também da porosidade do material de acordo com a seguinte relação:

$$E(p) = E_0 (1-p)^n \quad (\text{eq. 12})$$

O módulo de Young é uma característica intrínseca dos materiais (elevado para a alumina e mais baixo para a mulite) e em sistemas polifásicos (como os rolos) depende da granulometria do chamote, da porosidade e da temperatura de cozedura⁶.

Se $n=1$

$$E(p) = E_0 (1-p) \quad (\text{eq. 13})$$

Em que $E(p)$ é o módulo de Young do material com porosidade, p , E_0 é o módulo de Young do material denso (porosidade igual a zero), e n é um valor relacionado com o material usado, mas que numa primeira aproximação pode ser considerado igual a 1.

Obtém-se uma relação linear, em que se conclui que se a porosidade aumenta $E(P)$ diminui. A porosidade altera o valor do módulo de Young e assim as propriedades mecânicas e térmicas.

1.7.4.2. Resistência à compressão

São determinadas algumas grandezas a frio, mas como os refratários trabalham a altas temperaturas, estas perdem a sua validade. Como já foi referido a quente as deformações plásticas são as mais preponderantes, já que a estrutura do refratário sofre modificações permanentes. Testes empíricos mostram que a carga aplicada deverá ser 20 a 30% inferior à RF a frio⁶.

Os valores de resistência à flexão de rolos refratários mulíticos deverão ser superiores a 39,2 MPa, apresentando um valor ideal de 44,1 MPa. Valores de resistência à flexão muito superiores (entre 49 a 53,9 MPa) são considerados como indesejáveis, pois indicam a presença de grande quantidade de fase vítrea.

Deste modo, na estrutura dos rolos deve-se procurar minimizar a presença de fase vítrea usando matérias-primas puras, isentas de álcalis (Na_2O e K_2O), Fe_2O_3 e TiO_2 e alcalino terrosos (CaO e MgO) os quais formam com a sílica e a alumina compostos com pontos de fusão muito inferiores a 1000°C.

Os rolos deverão ser constituídos por uma matriz forte e tenaz, como a mulítica, pelo uso de matérias-primas adequadas à temperatura de cozedura, que em certos casos pode ser superior a 1500°C.

1.7.5. Propriedades físicas



1.7.5.1. Porosidade

A forma e dimensões dos poros têm influência nas propriedades mecânicas, nas trocas térmicas entre o rolo e o meio e na resistência à fratura.

Segundo a mecânica de fratura, a fissura parte sempre de um defeito pré-existente no material e quando atinge uma certa dimensão, chamado de tamanho crítico, propaga-se no material com a velocidade do som, ou seja, é praticamente instantânea. Os poros de elevadas dimensões são defeitos a partir dos quais, sob carga, a fissura se pode propagar.

Poros de grandes dimensões facilitam que os rolos se sujem, uma vez que gases, pastas cerâmicas e engobes podem facilmente penetrar na estrutura do rolo. Por outro lado, poros pequenos fragilizam a matriz cerâmica do rolo. De modo a controlar a porosidade deve-se controlar a granulometria do chamote, a humidade da pasta cerâmica e a temperatura e tempo de cozedura.

Por esta razão procura-se que a granulometria das matérias-primas que constitui o chamote apresente uma distribuição granulométrica alargada:

- Os grãos grosseiros conferem à pasta cerâmica uma estrutura o mais alveolar possível, o que confere resistência ao choque térmico. A granulometria pode variar entre 1 a 6 mm de diâmetro, em função do tamanho do refratário.
- Os grãos médios e finos numa relação adequada entre si, com o objetivo de formar uma estrutura compacta. Para além de favorecer a diminuição da corrosão do refratário, aumenta a resistência mecânica da peça cerâmica².

As várias granulometrias do chamote distribuem-se no cerâmico, com os grãos médios entre os grãos grossos e nos espaços vazios entre os grãos grossos. Os grãos finos e a matéria argilosa encontram-se no resto dos vazios formados².

Aumentando a percentagem de humidade aumenta-se a porosidade e as dimensões dos poros. A percentagem de humidade da pasta de rolos refratários deve ser entre os 10,5 e os 11,5%⁶.

A porosidade reduz-se aumentando a temperatura de cozedura já que ocorre o fenómeno de coalescência de poros. Deve-se procurar um compromisso entre poucos poros e de elevada dimensão (alta temperatura e longos patamares) e maior número de poros e de pequena dimensão (temperaturas mais baixas com patamares curtos).

Num material poroso, existindo porosidade intersticial, as partículas podem aumentar de volume, sem que haja acréscimo das dimensões globais do objeto.

Num material compacto, as partículas encontram-se mais aglomeradas e quanto maior o tamanho do poro, maior a sua superfície. A dilatação do corpo aumenta com o tamanho médio de poro. Isto porque no interior dos poros o calor é transmitido por radiação e é proporcional à superfície dos poros.

1.7.5.2. Geometria e espessura

Na resistência dos materiais refratários às variações térmicas, para além de se considerar a amplitude da variação de temperatura, deve-se também ter em conta as diferenças térmicas que se podem formar entre as várias partes do mesmo objeto. É



intuitivo que tais gradientes de temperatura se verificam mais facilmente em objetos de maiores dimensões.

Numa peça de espessura fina o calor propaga-se de uma forma uniforme na peça, num intervalo de tempo mais curto em relação a uma peça de maior volume. O coeficiente de condutividade térmica influencia neste fenómeno, já que está relacionado com as diferenças de temperatura que se formam na peça. Estes desníveis produzem diferenças de dilatação na peça, que provocam diferentes solicitações mecânicas, às quais uma peça cerâmica dificilmente resiste.

1.7.6. Resistência ao ataque químico

O ataque químico é provocado por cinzas e substâncias que estão em contacto com o material refratário, como vidrados, esmaltes, escórias, entre outros. A resistência a este tipo de ataque está relacionada com a porosidade do material².

Os rolos, durante o seu uso são expostos à ação de gases de combustão, libertados pelo combustível ou produtos que os compõem. Na grande maioria dos casos a atmosfera do forno é oxidante e tem como combustível o gás natural. O gás que tem maior ação nociva nos refratários é o CO_2 , o qual se decompõe formando depósitos de carbono. Estes depósitos desagregam os produtos sílico-aluminosos, já que reduzem a sílica presente na estrutura do refratário a SiO volátil². Existem alguns halogéneos presentes (F e Cl) e SO_x que provem essencialmente das argilas. Os compostos alcalinos (Na e K) podem comprometer a integridade dos rolos cerâmicos devido aos compostos que formam.

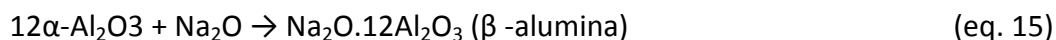
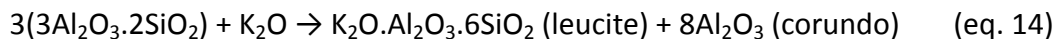
A corrosão alcalina dos rolos envolve a formação de fissuras que provocam a rotura do mesmo. Manifesta-se com uma alteração da superfície do cerâmico numa espessura menor que 1 mm. Este estrato apresenta uma coloração rosa, amarela ou azulada, bastante diferente da superfície que não sofreu ataque. Esta alteração deve-se a transformações mineralógicas com formação de compostos que provocam diminuição de densidade. O ataque químico de refratários depende essencialmente de⁶:

(i). Temperatura de uso do refratário que afeta diretamente a cinética das transformações;

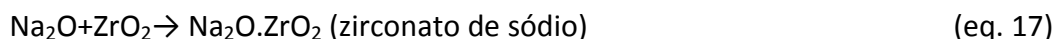
(ii). Volume/ superfície exposta, que está diretamente relacionada com a porosidade aberta. Se a superfície exposta aumentar, os gases alcalinos penetram nos estratos internos do rolo. Se o tamanho de poro é grande os compostos penetram num maior volume e em maior quantidade. Se por outro lado forem pequenos e com menores dimensões que o gás o ataque será menos eficaz. Deste modo a situação ideal seria ter apenas porosidade fechada na microestrutura do rolo;

(iii). Composição mineralógica do refratário. A presença de impurezas e outros compostos adicionados intencionalmente ao sistema pode resultar num sistema constituído pelas fases de cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), mulite, α -alumina e zircónia. Óxidos como o MgO , K_2O , CaO , Na_2O devem ser controlados uma vez que formam eutéticos a temperaturas inferiores a 1000°C , para além de provocarem ataque químico como demonstrado pelas equações:





As beta aluminas têm um coeficiente de expansão térmica mais elevado que as alfa aluminas e piores propriedades mecânicas.



Na presença de SiO_2 formam-se silicatos de zircónio e potássio que têm um baixo coeficiente de expansão térmica em relação à ZrO_2 . Por outro lado, a zircónia é pouco banhada pela fase líquida o que aumenta a resistência ao ataque alcalino.

No interior do forno ocorre ainda o ataque de elementos como óxidos de ferro ou titânio, que dá origem a pequenas manchas na superfície do rolo refratário.

(iv). Natureza da fase vítrea presente, constituída por impurezas das matérias-primas ou por produtos formados. Esta compromete as propriedades mecânicas do refratário.

A mulite sólida é dissolvida na fase líquida que se forma. A alumina dissolve-se menos que a mulite. A zircónia pode-se dizer que praticamente não é envolvida pela fase vítrea. Procura-se então que exista ZrO_2 em cerâmicos onde existe a fase mulítica, de modo a aumentar a resistência ao ataque químicos dos óxidos alcalinos. Em termos de classificação de resistência ao ataque químico pode-se fazer a seguinte distinção:

Zircónia > Alumina >> Mulite⁶

1.7.7. Resistência ao choque térmico

A resistência a variações bruscas de temperatura está relacionada com o valor de coeficiente de expansão térmica (α) do corpo. Quanto maior for este valor, maior é a probabilidade da rotura por efeito de mudanças bruscas de temperatura. O valor de α de um corpo cerâmico depende de:

(i). Composição da pasta – a dilatação total de um corpo cerâmico depende da natureza das fases amorfa e cristalina e da sua proporção. O coeficiente de expansão térmica do material é igual ao somatório dos coeficientes de dilatação de cada fase presente na matriz, ponderando a sua fração em volume.

(ii). Quantidade de sílica livre – da sua granulometria e do estado alotrópico em que se encontra (quartzo, tridimite, cristobalite).



(iii). Temperatura de cozedura – as pastas ricas em sílica, cozidas a uma temperatura que conserve a sua porosidade, têm menor resistência a variações bruscas de temperatura.

(iv). Estrutura do corpo cerâmico – uma estrutura porosa confere uma resistência maior ao choque térmico, desprezando a influência da sílica livre. Num material poroso, há possibilidade que as partículas aumentem de volume, sem haver introdução de tensões.

(v). Balanço entre argila e inertes – as pastas refratárias são formadas por uma parte de argila refratária e uma parte de chamote. Os inertes, para além de contribuírem com um esqueleto alveolar denso de partículas predominantemente mulíticas, reduzem a plasticidade e assim a retração em cru. A proporção entre argila e chamote deve depender da plasticidade da argila refratária usada e da resistência mecânica da pasta em verde após conformação: para pastas de rolos refratários com humidade próxima de 10%, é de 60-70% de chamote e 40-30% de argila.

Existem diversos testes de resistência ao choque térmico que normalmente não comparáveis entre si e dependem da geometria do provete. É definida uma diferença crítica de temperatura, ΔT_c , que um provete cilíndrico pode suportar sem sofrer rotura, de acordo com a equação⁶:

$$\Delta T_c = \frac{[A \sigma_f (1-\nu)]}{\alpha E (1+\frac{B}{\beta})} \quad (\text{eq. 18})$$

Sendo β (número de Biot) = $h \cdot L_c / \lambda$ e σ_f a resistência à tração, ν o coeficiente de Poisson, α o coeficiente de expansão térmica, E o módulo de Young, λ a condutividade térmica, h o coeficiente de transmissão térmica e A e B são constantes que depende da geometria do provete. $L_c = V_{\text{corpo}} / A$ superfície, ou seja, o comprimento característico do provete.

A condutividade térmica é usada no cálculo da transmissão térmica e representa, por definição, o fluxo de calor que atravessa um material (área e volume unitários) sujeito a um gradiente térmico unitário. A condutividade térmica é um parâmetro muito importante para a resistência ao choque térmico e está diretamente relacionada com a porosidade do corpo.

Os materiais cerâmicos usados em rolos refratários devem possuir um σ_f elevado, λ elevado, α baixo e E baixo. A alumina é um composto com elevado α e alta condutividade térmica. Apresenta elevada resistência ao choque térmico porque o calor é transmitido rapidamente entre as várias partes do corpo, limitando assim a diferença de temperatura entre corpo e o meio, diminuindo assim as tensões que se formam³.

A ΔT crítica é aquela na qual o módulo de Young medido depois do teste de resistência ao choque térmico é inferior a 70% do valor original de E ³.



1.8. Evolução dos rolos refratários cerâmicos

Os fornos de rolos ganharam destaque graças às suas enormes vantagens de poupança de energia face a outra tipologia de fornos, bem como ao desenvolvimento da tecnologia que permite a alteração rápida dos ciclos de cozedura⁴⁴.

Nos dias de hoje os fornos de rolos são usados no fabrico de azulejos, porcelana e sanitários.

Com ciclos de cozedura mais exigentes a nível termomecânico e de corrosão mais agressiva e novos produtos a serem cozidos em fornos de rolos, os fabricantes viram-se forçados a modificar e a melhorar as propriedades dos rolos. Rolos que em 1960 eram constituídos por alumino-silicatos, foram substituídos por rolos de SiC. O rolo constituído por óxidos puramente sintéticos (de corundo-zircónia-mulite e corundo e zircónia) foi depois introduzido.

Os rolos atuais devem obedecer a algumas propriedades e parâmetros que não põem em risco a possibilidade de fratura:

(i). Homogeneidade estrutural - os rolos devem apresentar em todo o seu comprimento, uma estrutura homogénea, de maneira a assegurar que as propriedades são uniformes em todo o rolo.

(ii). Precisão dimensional - de modo a garantir que, quando coze, o rolo mantém uma estrutura perfeitamente cilíndrica. É assim evitado o encavalitamento de peças dentro dos fornos onde os rolos serão usados, deve ser controlado o diâmetro externo e a curvatura do rolo.

(iii). Estabilidade termomecânica – devido ao aumento da largura dos fornos e diminuição do diâmetro dos rolos, devem ser asseguradas propriedades termomecânicas ótimas e diminuir a tendência para que o rolo sofra fluência.

(iv). Resistência ao choque térmico - todos os rolos devem resistir ao choque térmico, pois a maior parte dos fornos funciona 24 sob 24 horas. Os rolos devem poder ser retirados a quente durante o uso de modo a serem limpos, sem diminuição de temperatura do forno.

(v). Estabilidade química – o rolo deve apresentar resistência aos ataques dos agentes químicos, já que ocorrem inúmeras reações pelo contacto entre o rolo e as peças que são carregadas em cima dele, bem como pela própria atmosfera do forno.

(vi). Qualidade da superfície - uma superfície perfeitamente lisa e limpa reduz o perigo do rolo se sujar e formar depósitos. Em alguns casos a superfície deverá ser polida para evitar eventuais defeitos de rugosidade superficial e diminuir a porosidade aberta.



A escolha dos materiais que constituem o rolo está relacionada com os fundentes de forma gasosa ou líquida provenientes dos meios auxiliares ao forno, e dos que se formam aquando do processo de cozedura da peça que o rolo suporta⁴⁴.

Durante o arrefecimento, o movimento de rotação deverá ser mantido, caso contrário será provocado um arrefecimento não uniforme em torno do diâmetro do rolo, o que provoca a formação de curvatura no rolo⁴⁴.

A figura 9 mostra as várias tipologias de rolo existentes na Refrattari Speciali e as diversas zonas do forno onde são aplicados os diferentes tipos de rolo, de acordo com o produto que se pretende cozer.



TYPE OF PRODUCTION	PREHEATING ZONE	FIRING ZONE	FAST COOLING ZONE	COOLING ZONE
Biscuit 950-1100°C	K 400	K 400 K 400 R	K/Z CARSIAL	K 400
Double Firing 1000-1100°C	K 400	K 400 K 400 R	K/Z CARSIAL	K 400
Monoporous 1150-1700°C	G.I.N.O.	G.I.N.O. K 2000	K/Z CARSIAL	K 400
Gres with glaze (stoneware) 1160-1200°C	K 400 R	K 400 R	K/Z CARSIAL	K 400
Glazed Porcelain 1180-1215°C	K 400 R	K 600 K 2000	K/Z CARSIAL	K 400
Technical Porcelain 1190-1230°C	K 400 R	K 2000 K 2000 HL	K/Z CARSIAL	K 400
Transparent Frit (crystalline)	K 400 R	K 2000	K/Z CARSIAL	K 400

Figura 5 - Aplicações dos diferentes tipos de rolo produzidos pela R.S. variando com o produto que se pretende cozer e a zona de cozedura onde são utilizados⁴⁵.

De modo a calcular as solicitações máximas admissíveis sobre carga à temperatura de uso foram feitos numerosos testes práticos por um período de tempo prolongado, tendo sempre em conta um fator de segurança, dado que os testes efetuados são apenas uma aproximação do caso real, como observado na figura 10. Os rolos devem ser suportar o teste sem apresentar deformação ou rotura.

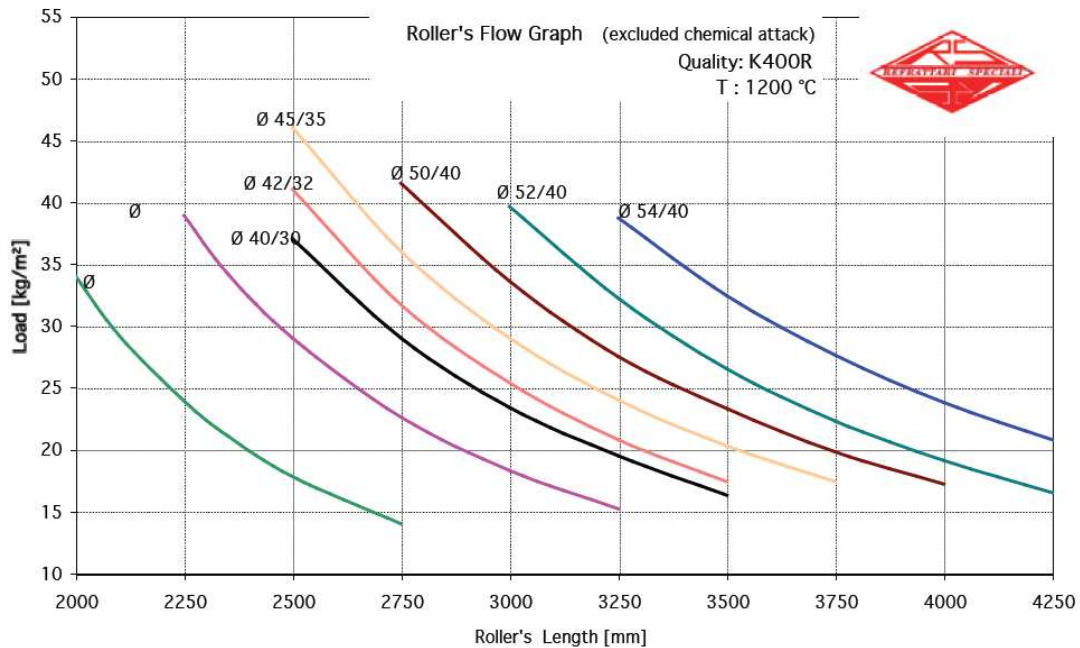


Figura 6– Carga suportada por rolos de K400R de diferentes diâmetros e comprimentos, a uma temperatura de 1200°C⁴⁵.

1.9. Reutilização de resíduos industriais

Atualmente uma das maiores preocupações das sociedades desenvolvidas é a redução e eliminação dos resíduos, em particular os de origem industrial, que se acumulam a um ritmo crescente.

A degradação do meio ambiente é, sem dúvida alguma, um dos problemas mais importantes que tem acompanhado a Humanidade nas últimas décadas. Por outro lado, a exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico são fenómenos que, incontrolados, podem provocar desequilíbrios ecológicos de consequências dificilmente previsíveis. É nesta perspectiva que a reutilização de diversos tipos de resíduos assume importância relevante.

Uma significativa fracção dos resíduos ou subprodutos industriais não é diretamente reciclável. Tradicionalmente estes resíduos são depositados em aterros específicos, o que origina outro tipo de problemas como a rápida extinção da capacidade projetada dos aterros, a existência de lixiviados de difícil tratamento, emissões gasosas⁴⁶, entre outros.

A incorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos, ou outro tipo de materiais, pode constituir uma solução interessante, quer do ponto de vista ambiental pela não utilização de aterros, redução do uso de recursos naturais, quer do ponto de vista económico com diminuição dos custos globais da matéria prima, custos de transporte e de deposição em aterro. Adicionalmente, a incorporação de resíduos num produto cerâmico é um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que a sua reação com a matriz cerâmica é potenciada a alta temperatura⁴⁷.

Pode-se afirmar que existem requisitos básicos importantes para a incorporação de um resíduo na indústria cerâmica:

- Armazenamento seletivo e temporário, de forma de garantir a obtenção de lotes com dimensão significativa e isentos de outros tipos de resíduos;
- Mistura de diferentes lotes, com o objetivo de garantir uma boa homogeneidade;
- Pré-tratamento, quando necessário, que envolve normalmente operações simples, como por exemplo: moagem, secagem, desferrização e calcinação⁴⁷.

A adequada caracterização de um resíduo é imprescindível à sua correta reincorporação num produto cerâmico. O conhecimento sobre a composição química e mineralógica, o seu comportamento térmico, a distribuição de tamanho das partículas são fundamentais⁴⁷.

Os estudos de valorização de resíduo e uso como matéria-prima devem definir as necessidades de pré-tratamento do resíduo, a seleção adequada de uma matriz cerâmica para incorporação, avaliação das alterações induzidas nos processos de fabrico e no produto final e, eventualmente, a elaboração de novos produtos.

A Figura 11 sintetiza esquematicamente as etapas mais importantes a considerar quando se pondera a reutilização de um determinado resíduo numa matriz cerâmica.

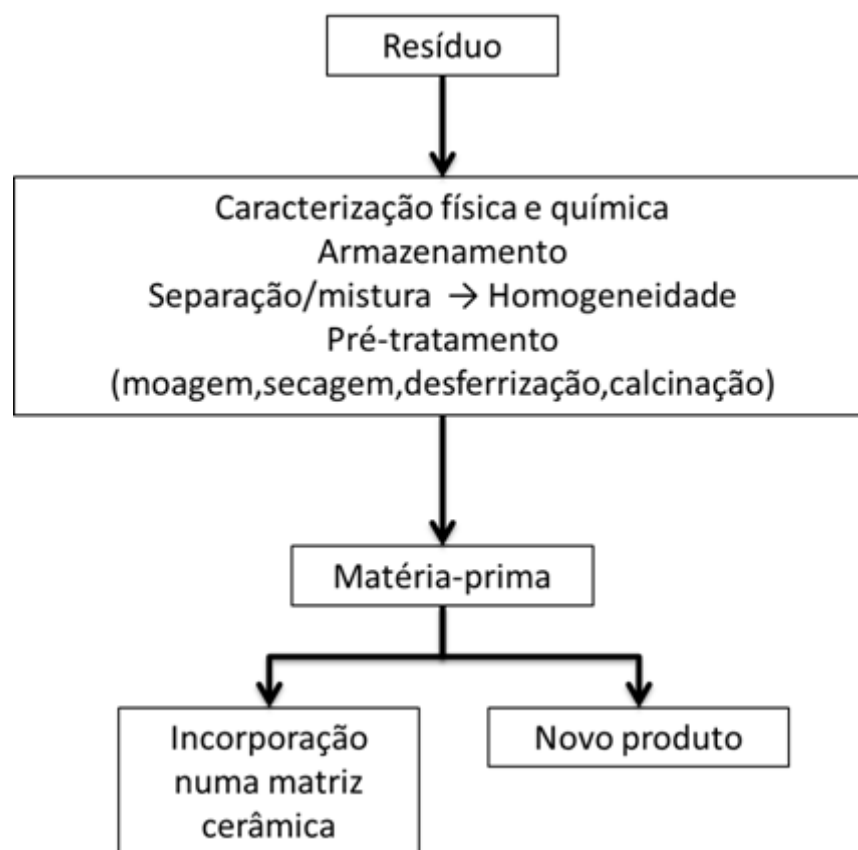


Figura 7 - Representação esquemática dos requisitos envolvidos na reincorporação de um resíduo numa matriz cerâmica.

Em termos energéticos, a reutilização pode também ser vantajosa, principalmente quando os resíduos provêm de indústrias com temperaturas elevadas de sinterização



uma vez que as reações de decomposição, fortemente endotérmicas, já ocorreram neste tipo de resíduos.



2. Realização experimental

Após o controlo de matérias-primas, estas são doseadas numa balança de acordo com a formulação estabelecida pelo laboratório para cada tipo de pasta a produzir. Esta fábrica produz quatro tipos de pasta diferente, K400, K400R e K2000 e Carsial. Tendo como base a pasta K400 são produzidos rolos de K400. Usando a pasta K400R produzem-se rolos G.I.N.O., K400R, K600 e K/Z. As diferenças entre as propriedades das pastas advêm do ciclo de cozedura ou tipo de fieira de extrusora usada. A partir da pasta K2000 são produzidos rolos K2000 e K2000 HL. Mais uma vez as diferentes propriedades dos rolos dependem de ciclos de cozedura distintos. A pasta de Carsial é à base de carboneto de silício e origina rolos Carsial. Os rolos são diferenciados entre si, já que apresentam diferentes valores de propriedades físicas como a resistência à flexão, a absorção de água, a densidade do rolo ou o coeficiente de expansão térmica, evidenciadas na tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades de alguns tipos de rolos produzidos pela Refrattari Speciali⁴⁵.

CHEMICAL-PHYSICAL PROPERTIES		K 400	G.I.N.O.	K 400 R	K 600	K 2000	SPECIAL ROLLERS		
							K 2000 HL	K / Z	CARSIAL
Alumina content Tenore in allumina	$Al_2O_3 + ZrO_2$	74-75%	74-75%	75-76%	80-82%	81-83%	81-83%	80-82%	---
Bulk density Peso volumetrico	gr/cm ³	2,3-2,4	2,6-2,7	2,65-2,75	2,7-2,8	2,8-2,95	> 2,98	2,7-2,8	2,35-2,45
Water absorption Assorbimento Acqua		10,5-12,5%	>8,75%	7,76-8,25%	6,5-7,5%	4,5-6%	3,8-4%	6,5-7,5%	---
Modulus of rupture Resistenza flessione a freddo	N/mm ²	>37	>40	43 ± 4	44 ± 6	44 ± 5	54 ± 5	44 ± 6	---
Thermal expansion at 1000° Dilatazione termica a 1000°C	E ⁻⁴ /K	5,4-5,8	6-6,4	6,1-6,4	6,1-6	5,8-6	5,8-5,9	6,1-6	4-4,20
Thermal shock resistance Resistenza allo sbalzo termico		Very Good	Very Good	Very Good	Very Good	Very Good	Very Good	Very Good	Very Good
Max suggested working temperature Temperatura max di esercizio		1250°	1250°	1270°	1300°	1350°	1350°	1300°	---

Este estágio focou-se no processo de produção dos rolos de K400R.

2.1. Controlo de matérias-primas

As matérias-primas usadas pela empresa para o fabrico dos rolos de K400R são:

- Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm, crivada num peneiro de 48 mesh
- Alumina tabular com granulometria inferior 0,045 mm, crivada num peneiro de 325 mesh
- Zircónia-mulite (com 35 a 38% de zircónia)
- Alumina reativa
- Alumina calcinada
- Fumo de sílica



- Argila com granulometria entre 0 e 0,8 mm
- Caulino

A composição de cada matéria-prima é apresentada na tabela 7.

Tabela 7 – Composição química das matérias-primas que constituem a pasta K400R.

Matéria-prima	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	Total
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	99,4	0,09			0,4		0,02			99,91
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	99,4				0,4		0,2			100
Alumina calcinada	99,5	0,01	0,02		0,12		0,27			99,92
Alumina reativa	99,66	0,01	0,01		0,02	0	0,01	0		99,71
Zircónia Mulite	45,8	17,1		0,1	0,1	0,1	0,07		36,5	99,77
Argila	34,37	47,59	0,52	0,1	0,1	2	1,91	0,17		86,76
Caulino	36,9	46,96	0,39	1	0,03	0,25	0,85	0,32		86,7
Fumo de sílica	0,2	96	0,25	1,2	0,1		0,05	0,4		98,2

Aquando da recepção da matéria-prima na empresa é feito o seguinte controlo de propriedades pelo laboratório.

2.1.1. Teste de humidade residual

Recolha para o laboratório de uma quantidade de cerca de 200 g, de duas amostras diferentes da mesma matéria-prima. Colocação de uma determinada quantidade conhecida (P_i) numa cápsula de porcelana dentro de uma estufa. A estufa, da marca Nanneti modelo STE 90, encontra-se a 120°C e a amostra deve ser seca durante pelo menos uma hora.

Pesar a quantidade residual obtida após secagem (P_R) e calcular a percentagem de humidade residual (H_R) usando a equação 19.

$$H_R = (P_i - P_R) / P_i \times 100 \quad (\text{eq. 19})$$

Outra proporção de amostra (pelos menos 120 a 130 g) deve ser recolhida numa outra cápsula de porcelana seca com o procedimento descrito anteriormente, já que deverá ser usada na fase seguinte do controlo.

2.1.2. Análise granulométrica



Recolha, a partir de uma segunda cápsula de matéria-prima de cada amostra, de uma quantidade de 100 g, também seca de acordo com o processo descrito anteriormente. Estes 100 g são peneirados durante 60 minutos num vibrador da marca Nanneti, modelo VS1 que utiliza uma frequência de 50 Hz. Deve ser consultada a ficha técnica da matéria-prima de modo a estabelecer a gama de peneiros a usar. O peso de cada fração de matéria-prima retido dentro cada peneiro é arredondado ao decigrama.

2.1.3. Teste de perda ao fogo (apenas para argilas e caulinos)

Secagem a 100°C, durante pelo menos 24 horas, de um cadinho de material refratário.

Recolha de 100g de amostra (P_I) e deposição no cadinho. Cozedura de acordo com o ciclo da tabela A1, em anexo. O forno laboratorial usado é da marca Nanneti modelo KLN 6014.

Pesagem do resíduo após cozedura (P_R) e cálculo da percentagem de perda ao fogo (PF) de material segundo a equação 20.

$$PF = (P_I - P_R) / P_I \times 100 \quad (\text{eq. 20})$$

2.1.4. Teste de retração linear

2.1.4.1. Teste de retração linear para inertes

É feita uma pasta de 700 g de amostra e 300 g de caulino e adicionada água de modo a que a pasta tenha uma humidade entre 5 a 5,5%. É deixada em repouso durante algumas horas e é prensada, a 9 MPa, num molde 110 mm x 55 mm. A prensa usada é da marca Nanneti, modelo S-Mignon. Os provetes obtidos são secos a 120°C durante algumas horas, sendo depois cozidos no forno laboratorial. O ciclo usado está presente na tabela A1, em anexo. É calculada a percentagem de retração linear (R) dos provetes com uma craveira, medindo o comprimento do molde (L_{molde}), 110 mm, e o comprimento do provete ($L_{\text{proвете}}$) após cozedura, como demonstra a equação 21.

$$R = (L_{\text{molde}} - L_{\text{proвете}}) / L_{\text{molde}} \times 100 \quad (\text{eq. 21})$$

2.1.4.2. Teste de retração linear para argilas e caulinos

Este teste é realizado usando argilas ou caulinos com teor um de humidade de cerca de 6%. Prensa-se a pasta cerâmica obtida, obtendo-se pelo menos 2 provetes para cada amostra de matéria-prima que são colocados no secador durante pelo menos 12 horas a cerca de 80-90°C.



Mede-se o comprimento de cada provete e colocam-se as amostras no forno laboratorial, Nanneti modelo KLN 6014, da figura 12 que as irá sinterizar a uma temperatura máxima de 1300°C, de acordo com o ciclo de cozedura na tabela A1.



Figura 8 – Forno laboratorial usado na cozedura de provetes de matéria-prima.

Calcula-se o valor de retração do comprimento do provete e a média de retração de cada matéria-prima, com a equação 21.

2.1.5. Teste de resistência à flexão dos provetes

Mede-se a espessura (Esp) e largura (Larg) e coloca-se o provete nos apoios do tensímetro Nanneti, modelo CC/87 a uma distância (d_{apoios}) de 10 cm entre si. Quebram-se as amostras e regista-se o valor de carga de rotura (P). A resistência à flexão das amostras sinterizadas é dada pela equação 22.

$$RF = (3/2 \times P \times d_{\text{apoios}} / (Larg/10)) / (Esp/10)^2 \quad (\text{eq. 22})$$

2.1.6. Teste de absorção de água

Os pedaços resultantes do teste de RF são secos na estufa, pelo menos durante 2 horas, a temperatura de 120°C. As duas partes do provete devem ser pesadas (P_{seco}) e colocadas na rede própria do porosímetro. O porosímetro é da marca Nanneti, modelo R/E, na figura 13.





Figura 9 – Porosímetro usado para determinação de absorção de água.

Após o ciclo de vácuo de 30 minutos a uma depressão de 10 kPa, é aplicado um ciclo de imersão em água durante 20 minutos. Os provetes são pesados novamente ($P_{\text{húmido}}$) e é calculado o valor de absorção de água (AA) como demonstrado pela equação 23.

$$AA = (P_{\text{húmido}} - P_{\text{seco}}) / P_{\text{seco}} \times 100 \quad (\text{eq. 23})$$

2.1.7. Teste para detecção de impurezas

Deverá ser observada a presença de manchas após a cozedura e o teste de RF dos provetes, provenientes da presença de óxidos de Fe e Ti. As amostras que apresentem manchas são reportadas ao responsável de produção que irá decidir se se deve repetir o teste com diversos lotes ou apenas com o material em produção, preparando uma pasta controlada com lotes de material impuro.

Também nas matérias-primas inertes (alumina, fumo de sílica, zircónia-mulite) deverá ser verificada a existência prévia de impurezas.

A comparação de resultados de todos os testes realizados anteriormente com os valores de referência da empresa permite a validação ou rejeição de cada lote de matéria-prima. A variabilidade das propriedades medidas deve, no entanto, ser tida em consideração, sendo a decisão final da responsabilidade do laboratório e do responsável pela produção.

2.2. Formulação de pastas cerâmicas

Indica-se como foi formulada a composição inicial de K400R, tabela 8.



Tendo em conta a composição química das matérias-primas, deve ser projetada uma mistura onde haja a certeza que toda a sílica reaja, evitando que haja sílica livre na estrutura. Como foi referido anteriormente, a sílica cristalina possui um coeficiente de expansão térmica bastante elevados e sua presença potencia a rotura dos rolos no processo de introdução e extração dos rolos de um forno cerâmico.

Tabela 8 – Composição de uma pasta de K400R.

Matéria-prima	Percentagem (%)
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	25
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	5
Alumina calcinada	15
Alumina reativa	12,5
Fumo de sílica	2,5
Zircónia mulite	15
Argila	10
Caulino	15

Sabendo qual a composição química das matérias-primas, calcula-se a composição química teórica da mistura formulada, a partir da ponderação dos componentes que a constituem (ver tabela 9).

Tabela 9 - Composição química de uma pasta de K400R antes e após sinterização.

Formulação de óxidos da pasta	Composição da pasta (%) em cru	Composição da pasta (%) após sinterização
Al_2O_3	73,05	75,67
SiO_2	16,79	17,4
CaO	0,12	0,13
K_2O	0,21	0,21
Na_2O	0,17	0,18
TiO_2	0,25	0,26
Fe_2O_3	0,39	0,4
MgO	0,08	0,08
ZrO_2	5,48	5,67
Total	96,53	100
Perda ao fogo	3,47	-

A formação de sílica resulta da transformação térmica de argilas e caulino pelo processo de mulitização, descrito nas equações 1 a 5. Tendo em conta uma pasta de K400R, forma-se uma determinada quantidade de sílica, usando a composição química de argilas e caulinos, na tabela 7, e pela composição em peso da pasta de K400R. O cálculo apresenta-se na tabela 10.



Tabela 10 – Cálculo da percentagem de sílica livre presente numa pasta de K400R após sinterização.

Matéria-prima	Percentagem	SiO ₂ na matéria-prima (%)	SiO ₂ livre após sinterização (%)
Argila	10	47,59	4,759
Caulino	15	46,96	7,044
		Total	11,803

Tendo em conta a fórmula química da mulite:

$$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 3 \times (2 \times 26,98 + 3 \times 16) + 2 \times (28,09 + 2 \times 16) = 426,04 \text{ g/mol}$$

$$2\text{SiO}_2 = 2 \times (28,09 + 2 \times 16) = 120,06 \text{ g/mol}$$

Em termos percentuais a mulite possui 28,2% de sílica.

$$2\text{SiO}_2 / 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 120,06 / 426,04 = 28,2\%$$

Deste modo pode calcular-se a quantidade (hipotética e teórica, admitindo que o processo se completa) de mulite que forma 11,803% de sílica na mistura de K400R.

$$\text{Mulite hipotética} = (100 \times 11,8) / 28,2 = 41,855\%$$

É necessário saber qual a quantidade de alumina necessária para que se forme 41,855% de mulite.

$$41,855 - 11,803 = 30,052\% \text{ de alumina}$$

A alumina, que irá reagir com a sílica para formar mulite, provém de todas as matérias-primas usadas, com exceção da zircónia-mulite e de 2/3 da alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm, pois a fracção mais grosseira é considerada inerte. Neste componente, assume-se que apenas a fracção mais fina (1/3 do peso) é reativa. Desta forma contabiliza-se a quantidade teórica de alumina na mistura (tabela 11).



Tabela 11 - Cálculo da alumina teórica presente na formulação da pasta K400R.

Matéria-prima	Composição da pasta (%)	Alumina presente na matéria-prima (%)	Alumina teórica (%)
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	25	99,4	7,455
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	5	99,4	4,97
Alumina calcinada	15	99,5	14,925
Alumina reativa	12,5	99,66	12,458
Fumo de sílica	2,5	0,2	0,005
Argila	10	34,37	3,437
Caulino	15	36,9	5,535
Total	85		48,785

A percentagem total de alumina estimada teoricamente (48,785%) é superior à quantidade que efetivamente se forma (30,052%), sendo que o excesso evita a prevalência de sílica livre na pasta. Parte da fase de corundo que se forma provém da alumina que não entra em reação com a sílica – Al_2O_3 teórica subtraída da alumina necessária ($48,785 - 30,052 = 18,733\%$) e de 2/3 de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm que será $2/3 \times 0,25 \times 99,4 = 16,567\%$.

2.3. Descrição do processo de produção industrial

É feito o doseamento de componentes de acordo com o tipo de pasta que se pretende produzir. A pesagem é feita numa balança BP 1000 e o material é aspirado para um misturador Siome, modelo VR/P 400 DA. A mistura é efetuada a seco, aplicando uma velocidade de 45 rotações por minuto, durante 5 minutos, e depois é humidificada com uma mistura de água, cola – cola Bretax (0,8% do peso da mistura em seco) – e desfloculante – Zusoplast (0,1% do peso da mistura em seco) – durante outros 5 minutos. A percentagem de água da mistura depende da pasta cerâmica a produzir; no caso da pasta K400R, o valor é de aproximadamente 11%. Esta mistura assegura a consistência ideal para extrusão.

A extrusão é o processo mais expedito e barato para obter peças ocas de geometria cilíndrica. A pasta cerâmica é descarregada diretamente na extrusora através de um tapete. As tremonhas da extrusora são carregadas com uma quantidade suficiente de pasta, e a seguir extrudem-se dois rolos em simultâneo. A extrusora é de dupla hélice, Vicentini, modelo IMP 350M que aplica -0,96 MPa de vácuo, com uma capacidade máxima de produção de 4000 kg/hora. A parte inicial do rolo é cortada porque há tendência para sofrer estiramento. Além disso, na fase inicial do processo o vácuo exercido não atinge o valor pretendido, pelo que a coesão do material é inferior ao desejável. Por isso, os primeiros rolos são destruídos e a pasta é reencaminhada para a



extrusora. Quando o processo estabiliza, os rolos são furados na extremidade, e um pequeno orifício permite inserir uma barra de carboneto de silício que o irá suspender no forno, durante o processo de cozedura.

Podem ser obtidos rolos com diâmetros distintos, considerando a retração do material e mudando de fieira.

Os rolos extrudidos são colocados em carris metálicos adequados, que os protegem de eventuais danos durante o processo de carregamento para o secador e evitam empenos. Os carris são lubrificados com óleo para evitar que os rolos adiram.

Os rolos são secos num secador vertical, durante 48 horas, a uma temperatura de 70°C, até adquirirem resistência mecânica em verde suficientemente elevada para serem manipulados. A secagem evita também a fratura catastrófica do material quando é colocado no forno, já que a atmosfera do mesmo se encontra a temperatura relativamente elevada. De facto, o carácter descontínuo do processo de cozedura e o eficaz isolamento das paredes refratárias do forno, impedem que a temperatura desça dos 200-300°C.

Na fase de carga do forno, feita manualmente, há quebras frequentes de material, constituindo o primeiro tipo de resíduo (rolos secos). Este resíduo é naturalmente reintroduzido no processo de produção, podendo atingir 15% da formulação de rolos K400R.

Os rolos são cozidos na vertical, sendo previamente carregados em barras de SiC que atravessam horizontalmente o topo do forno. No caso dos rolos de K400R, o ciclo de cozedura tem uma duração de 36 horas a uma temperatura máxima que ronda 1565°C. Todas as reacções e transformações referidas anteriormente devem ocorrer de modo a que o rolo adquira a composição de fases pretendida. Por razões de confidencialidade, a empresa não permite detalhar o ciclo de cozedura. O forno foi construído à medida das necessidades da empresa.

Quando uma pequena barra de SiC se quebra durante a cozedura, o rolo cai ou deforma-se, gerando um novo resíduo (rolos cozidos).

Depois de cozidos, as extremidades dos rolos são cortadas (em geral tendem a deformar-se) e ajusta-se o comprimento adequado. Verifica-se também a sua estabilidade dimensional. Se não conformes, juntam-se aos pedaços cortados ou quebrados, engrossando a fracção de resíduo cozido. Este material é armazenado em big bags e pode eventualmente ser reintroduzido na formulação, após moagem adequada (em geral difícil e bastante abrasiva para o equipamento). A percentagem de resíduos de rolo formada representa cerca de 10 a 15% da produção.

Os rolos bem produzidos são depois embalados e armazenados para expedição.

A figura 14 apresenta um fluxograma do processo de produção descrito anteriormente.



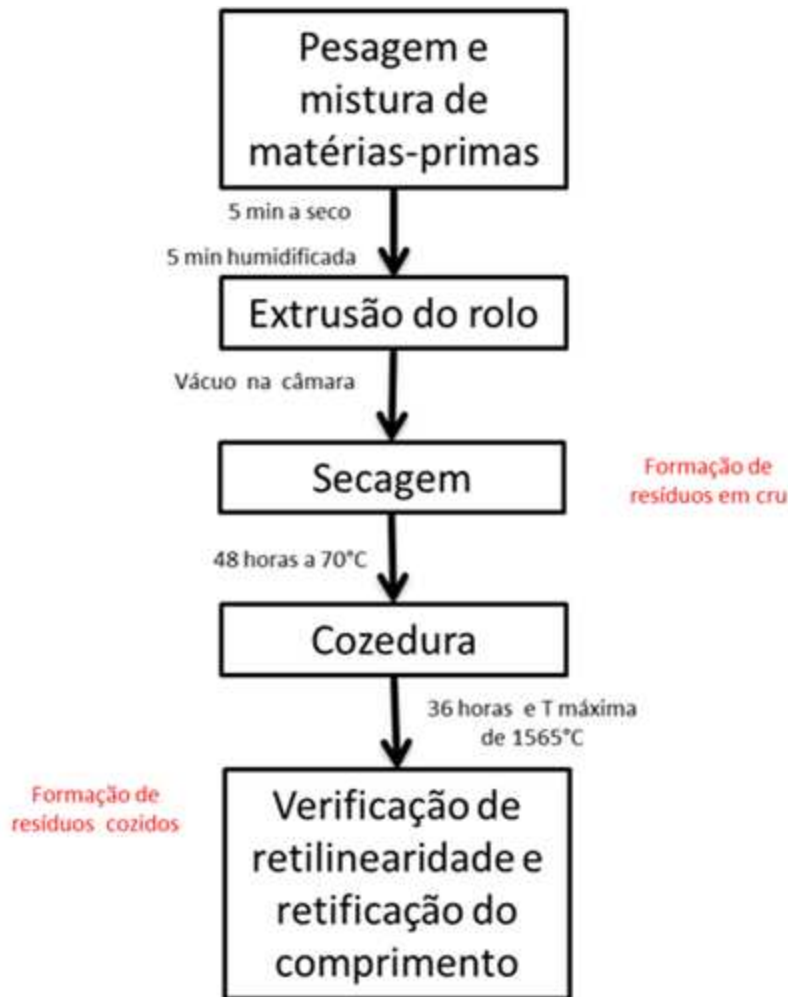


Figura 10 – Processo de fabrico e estágios onde há formação de resíduos da empresa Refrattari Speciali.

2.4. Testes de controlo laboratorial de rolos refratários

Para assegurar o controlo de qualidade do processo são retirados quatro rolos de cada lote, dois de uma zona interior do forno e outros dois cozidos numa zona periférica, próxima da parede. Um de cada tipo, interno e externo, é usado para aferir a resistência ao choque térmico. Este teste é efetuado num forno Italiforni, modelo 2/2000 (ver figura 15), onde os rolos irão rodar a uma velocidade de 15 rotações por minuto. Cada ciclo de choque térmico consiste na inserção do rolo dentro do módulo, a uma temperatura de 1220°C, a sua manutenção durante 20 minutos nesse valor e depois retirá-lo provocando o seu arrefecimento ao ar, durante outros 20 minutos.



Figura 11 - Módulo de teste para determinação da resistência ao choque térmico.

As outras duas amostras são enviadas para o laboratório de modo a verificar se as suas propriedades estão conformes.

O módulo de Young é determinado a partir do deslocamento uniaxial (d_{uniaxial}) que o rolo sofre por flexão quando é aplicada uma determinada carga, inferior à de rotura. A deformação é medida por um micrómetro comparador, como mostra a figura A1, em anexo. Após ser medida a deslocação é estimado o módulo de rotura à flexão. Para tal, é medida uma distância de 60 cm no rolo, que possui quase 4 metros de comprimento, de modo a dividi-lo em pedaços semelhantes. O rolo é partido no tensímetro a meio das divisões de 60 cm e o valor da carga exercida (P) é registado. Em cada amostra mede-se o maior e o menor valor do diâmetro externo do rolo (d_{externo}) e calcula-se o valor médio de diâmetro do rolo. Mede-se também o diâmetro interno (d_{interno}) no ponto médio de comprimento do rolo. A resistência à flexão (RF) é calculada pela equação 24.

$$RF = (Px(50/20)xd_{\text{externo}})/(\pi(d_{\text{externo}}/50)^4-(d_{\text{interno}}/50)^4) \quad (\text{eq. 24})$$

O módulo de Young é determinado em MPa, com a medida da deslocação uniaxial do rolo, e os valores de diâmetro de metade do rolo, ou seja no comprimento de 180 cm, pela equação 25.

$$E = (440031958)/(d_{\text{uniaxial}} \times (d_{\text{externo } 180 \text{ cm}})^4 - (d_{\text{interno } 180 \text{ cm}})^4) \quad (\text{eq. 25})$$

A média de valores de RF e E entre os rolos cozidos nas partes interior e periférica do forno é assumida como o valor de cada cozedura/lote.

É também medido o diâmetro externo médio do rolo, de modo a determinar o valor de retração após sinterização, por comparação com o diâmetro da fieira da extrusora (equação 26).



$$\text{Retração} = \text{Diâmetro da fieira} - d_{\text{externo médio}} / \text{Diâmetro da fieira} \times 100 \quad (\text{eq. 26})$$

Os rolos são secos durante algumas horas numa estufa a 120°C, figura A2 em anexo, para depois estimar o valor de absorção de água, pela equação 27. A avaliação do peso da amostra imersa em água (P_{imerso}), permite determinar o valor da densidade, equação 28, e da porosidade aberta (PA), equação 29 e figura A3 em anexo.

$$AA = ((P_{\text{húmido}} - P_{\text{seco}}) / P_{\text{seco}}) \times 100 \quad (\text{eq. 23})$$

$$\text{Densidade} = P_{\text{seco}} / (P_{\text{húmido}} - P_{\text{imerso}}) \quad (\text{eq. 28})$$

$$PA = ((P_{\text{húmido}} - P_{\text{seco}}) / (P_{\text{húmido}} - P_{\text{imerso}})) \times 100 \quad (\text{eq. 29})$$

O coeficiente de expansão térmica é determinado num dilatómetro Linseis, modelo D 8672 SELB. A taxa de aquecimento usada é de 20°C por minuto.

A análise térmica diferencial e a análise termogravimétrica das pastas cerâmicas foram efetuadas num equipamento Setaram, modelo Labsys TG-DSC16 com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.

A análise morfológica e química das amostras de rolo cozido foi efetuada num microscópio electrónico de varrimento, analítico e de alta resolução, de emissão Schottky (SE), da marca Hitachi, modelo SU-70, apetrechado com microanálise de dispersão de energia de raios-X/EDS, com uma energia de excitação de 15 kV.



3. Resultados experimentais e discussão

Na tentativa de melhorar o processo produtivo estudou-se a formulação de novas pastas, com diferente relação entre as matérias-primas plásticas ou gordas. Fez-se também uma caracterização dos resíduos de rolos cozidos, produzidos e armazenados em big bags com antes se indicou, e o estudo da moagem nas instalações da fábrica e posterior incorporação como matéria-prima inerte. Antes de este estágio ser realizado a incorporação de resíduos era já efetuada em formulações de cordierite, nomeadamente no outro sector da empresa que produz produtos refratários para produção de sanitários, porcelanas ou cadinhos para produção de pigmentos. Assim se justifica a existência do equipamento de moagem na fábrica. Por isso, a discussão de resultados segue esta sequência de tópicos.

3.1. Formulação de novas pastas cerâmicas

O desafio é desenvolver uma pasta cerâmica que permita obter rolos da tipologia K400R ou próxima (que representam elevada percentagem de vendas na empresa) que suporte ciclos de cozedura inferiores a 30 horas e desenvolva as características necessárias a temperatura inferior a 1500°C. Esta proposta traduz poupança significativa nos gastos da Refrattari Speciali.

Dos estudos prévios efetuados em conjunto com o Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici de Faenza, foi desenvolvida uma pasta denominada de R2V. Por motivos de confidencialidade o instituto preferiu não revelar a composição da pasta. O produto foi cozido nos fornos industriais da empresa, juntamente com o material com a referência K2000, à temperatura de 1500°C (cerca de 75°C a menos da temperatura normal de cozedura), e as propriedades de ambas diretamente confrontadas. Os resultados foram bastante promissores, apesar desta nova formulação envolver componentes de maior custo que a original.

Inicialmente a formulação de novas pastas cerâmicas foi pensada para a pasta K2000, uma vez que este é o produto produzido pela R.S. que apresenta melhores propriedades de resistência à flexão, ataque químico e choque térmico, sendo por isso o produto com maiores custos para a empresa.

Usou-se, numa segunda tentativa, a formulação K400R como ponto de partida e comparação, já que nesta o custo dos componentes é menor que na K2000 e a cozedura é efetuada a uma temperatura máxima que é 10°C inferior à do produto K2000, ou seja, 1565°C. Como dito anteriormente esta formulação representa cerca de 40% das vendas da empresa. Estudando a formulação R2V, diminuiu-se a proporção de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm relativamente à fracção de alumina inferior a 0,045 mm. Aumentou-se, em simultâneo, a quantidade de argila e diminuiu-se a fracção de caulino, mantendo constante a percentagem total de material argiloso.

A composição da pasta K400R padrão é apresentada na tabela 12, juntamente com a da nova formulação (com código v1 como acrescento), inicialmente testada à escala laboratorial, de modo a verificar se as propriedades respeitam as exigências da empresa e



antes da aferição à escala industrial. O custo da pasta K400R v1 é superior ao da formulação e K400R padrão, em cerca de 2,23%, tendo como referência os preços de mercado de matérias-primas de Abril de 2011.

Tabela 12 - Composição (% ponderal) da pasta K400R standard e da K400R v1.

Matéria-prima	K400R	K400 v1
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	25	10
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	5	20
Alumina calcinada	15	12,5
Alumina reativa	12,5	15
Fumo de sílica	2,5	2,5
Zircónia mulite	15	15
Argila	10	20
Caulino	15	5

As amostras foram extrudidas e secas durante cinco dias, não sendo notada qualquer alteração da resistência mecânica em verde ou fraturas superficiais (figura A4 em anexo). Foi efetuada uma cozedura no forno laboratorial, para comparar com o produto K400R standard, cujas propriedades se apresentam na tabela 13. A temperatura máxima de cozedura foi de 1565°C.

Tabela 13 - Propriedades das pastas de K400R v1 e K400R standard, no forno laboratorial com temperatura máxima de 1565°C.

Propriedades	K400R	K400R v1
Diâmetro médio (mm)	44,86	44,37
Retração (%)	7,89	8,89
Resistência à flexão (MPa)	44,8	56,5
Módulo de Young (GPa)	73	96
Absorção de água (%)	6,07	4,22
Resistência ao choque térmico (nº ciclos)	>10	>10

Um valor de AA de 4,22%, e apesar de os dados não serem replicáveis da escala laboratorial para a escala industrial, define um rolo que apresenta propriedades acima de K400R (AA = 7,76-8,25%).

Os resultados da tabela 13 indicam que a nova formulação sinteriza precocemente, pelo que há espaço para permitir baixar a temperatura de cozedura, caso se pretenda manter próximos os valores das características do produto. De modo a entender qual poderia ser a redução de temperatura foram sinterizadas em laboratório amostras de acordo com o ciclo de cozedura industrial do produto K400R, testando temperaturas máximas inferiores a 1565°C (tabela A2 em anexo). Estes testes permitiram depois ajustar o ciclo de cozedura industrial.



A figura 16 mostra a evolução da retração das duas pastas cerâmicas com a temperatura máxima de cozedura. Como seria de esperar de amostras num estágio de forte densificação, a retração aumenta linearmente com a temperatura e a diferença entre os valores das duas amostras mantém-se sensivelmente constante. Como atrás se disse, a nova formulação possui maior reatividade.

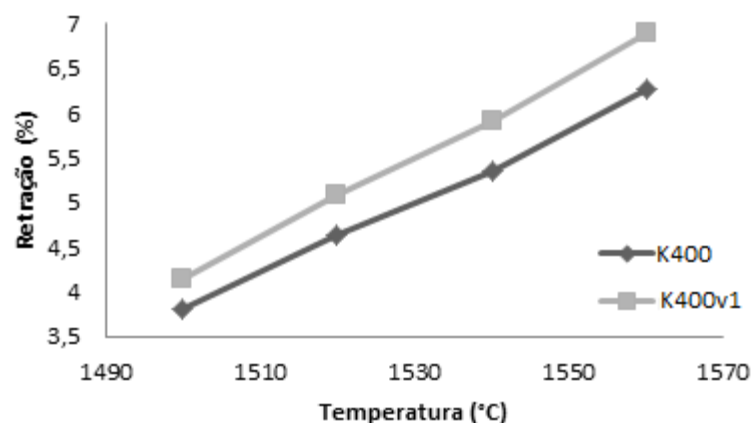


Figura 12 - Valores de retração de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas de cozedura (laboratorial).

Como consequência, a evolução e as diferenças nos valores de absorção de água e porosidade aberta são coerentes com a gradação na retração (figuras 17 e 18). Agora ambas as variáveis diminuem de forma aproximadamente linear com a temperatura, e o novo produto K400R v1 possui valores inferiores. De facto, a semelhança nos valores de AA entre as duas pastas observa-se com a sinterização da nova formulação a temperatura cerca de 20°C abaixo do produto padrão. Esta indicação laboratorial sugere que se pode utilizar uma temperatura de sinterização entre 1520 e 1530°C, o que representa uma poupança substancial no combustível necessário.

A resistência ao ataque químico dos rolos de K400R v1 é previsivelmente maior que a dos rolos padrão de K400R, uma vez que a porosidade aberta é menor a todas as temperaturas, como se pode verificar na figura 18.

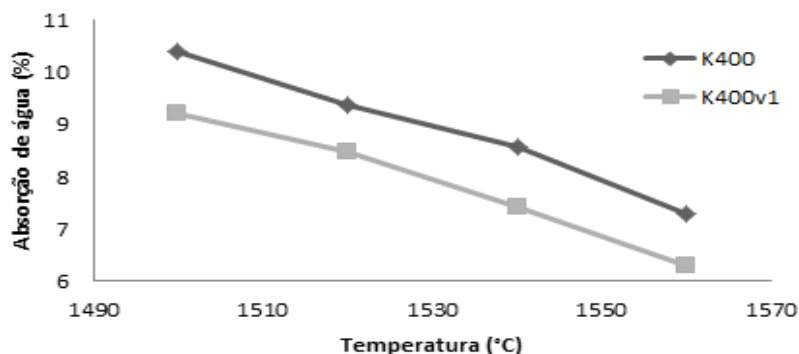


Figura 13 - Valores de absorção de água de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas de cozedura (laboratorial).



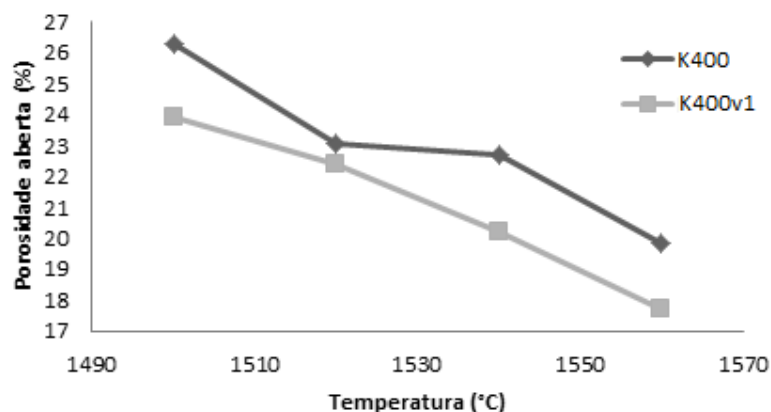


Figura 14 - Valores de porosidade aberta de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas de cozedura (laboratorial).

O acréscimo de reatividade da pasta K400R v1 resulta do aumento da fração de componentes finos na composição da pasta (com a diminuição da quantidade de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm e aumento da percentagem de alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm) e do acréscimo da quantidade de alumina reativa em detrimento da alumina calcinada. Também a substituição parcial de caulino por argila faz aumentar a reatividade do material.

Foi então efetuada uma cozedura industrial de acordo com o ciclo de cozedura do produto K400R, com um ciclo de 36 horas e temperatura máxima de 1560°C. As propriedades dos produtos K400R estão indicadas na tabela 14.

Tabela 14 - Propriedades das pastas de K400R e K400R v1, sinterizadas industrialmente à temperatura máxima de 1565°C.

Propriedades	K400R	K400R v1
Retração (%)	7,25	7,89
Resistência à flexão (MPa)	48,6	57,4
Módulo de Young (GPa)	76	95
Absorção de água (%)	7,08	5,78
Porosidade aberta (%)	19,66	16,39
Densidade (g/cm ³)	2,74	2,84
Coeficiente de expansão térmica (20-1000°C) (1/K)	5,79 x10 ⁻⁶	5,24 x10 ⁻⁶
Resistência ao choque térmico (nº ciclos)	> 10	> 10

Como era esperado, observaram-se diferenças nas propriedades das amostras processadas à escala laboratorial e industrial. De qualquer forma, os resultados indicam que os objetivos foram atingidos, uma vez que as amostras de K400R v1 processadas industrialmente apresentam valores de absorção de água de 5,74%. Esta marca traduz classificação comercial equivalente ao produto K2000. Além disso, os valores de retração não se afastam demasiado dos da amostra K400R standard, o que assegura razoável



controlo dimensional: o raio médio dos rolos foi de 44,9 mm não respeitando, contudo a margem de tolerância estabelecida pela empresa R.S. (45 - 45,2 mm).

Neste ponto, foram traçadas duas vias de continuidade do trabalho:

- Diminuição da temperatura de cozedura, de modo a manter constantes as condições de processamento dos rolos, nomeadamente a dimensão da fieira, e garantir valor de AA compatível com as especificações;
- Reformulação da pasta, assegurando maturação a temperatura inferior do produto K400R e respeito pelas atuais especificações.

Decidiu-se assim que a cozedura deverá ser feita a uma temperatura máxima cerca de 25 a 30°C inferior à praticada atualmente no produto K400R, e as propriedades resultantes constam na tabela 15.

Tabela 15 – Propriedades das pastas de K400R v1 e K400R standard cozidas no forno 3 com temperatura máxima de 1540°C.

Propriedades	K400R	K400R v1
Diâmetro médio (mm)	45,1	44,9
Retração (%)	7,4	7,8
Resistência à flexão (MPa)	47,1	53,9
Módulo de Young (GPa)	72	91
Absorção de água (%)	6,49	5,74
Resistência ao choque térmico (nº ciclos)	> 10	> 10

Com este ciclo verifica-se que os valores de AA são inferiores aos limites definidos pela empresa. Além disso, em relação à resistência ao choque térmico, verificou-se que os rolos de K400R v1 sofrem rotura quando são pousados diretamente no chão (situação que extrema o gradiente de temperatura), ao contrário do que acontece com os de K400R que suportam cerca de 6 ciclos destes.

Foi então formulada uma pasta v2, que deve possuir melhor resistência ao choque térmico. Esta composição contém maior percentagem de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm e menor quantidade de alumina inferior a 0,045 mm (tabela 16).



Tabela 16 – Composição (% ponderal) de matérias-primas de pastas K400R v1 e K400R v2.

Matéria-prima	K400R v1	K400R v2
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	10	15
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	20	15
Alumina calcinada	12,5	15
Alumina reativa	15	12,5
Fumo de sílica	2,5	2,5
Zircónia mulite	15	15
Argila	20	17,5
Caulino	5	7,5

Procedeu-se à extrusão e secagem dos novos rolos. No forno estes rolos foram carregados juntamente com os de K400R v1, para confronto de propriedades. A temperatura máxima de cozedura foi mantida em 1540°C. As propriedades das peças apresentam-se na tabela 17.

Tabela 17 – Propriedades de pastas de K400R v1 e K400R v2 cozidas no forno industrial a Tmáxima=1540°C.

Propriedades	K400R v1	K400R v2
Diâmetro médio (mm)	45,03	45,13
Retração (%)	7,54	7,33
Resistência à flexão (MPa)	57,7	56,2
Módulo de Young (GPa)	99	87
Absorção de água (%)	5,75	6,28
Porosidade aberta (%)	16,3	17,57
Densidade (g/cm ³)	2,84	2,8
Resistência ao choque térmico (nº ciclos)	>10	>10
Resistência ao choque térmico (nº ciclos) no solo	1	>4

Os rolos de K400R v2 sofrem menor retração e são menos densos que os de K400R v1, logo possuem menor reatividade. Os valores de AA são, consequentemente, superiores no produto reformulado. Este novo produto é menos rígido (menor módulo de Young), mas mais resistente ao choque térmico. Como valor de AA é ainda inferior ao exigido na classificação comercial, pode ainda pensar-se baixar a temperatura máxima do ciclo de cozedura em futuros ensaios.

3.2. Caracterização de rolos moídos na Refrattari Speciali

Os resíduos de rolos cozidos são moídos na Refrattari Speciali num moinho de marca GMV durante uma hora e depois peneirados com um tamanho máximo entre 0,5 a 0,3 mm, ou seja, em crivos de 0,5 a 0,3 mm. Este resíduo pode ser encarado como substituto



de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm. Em geral é constituído por fracções ponderais equivalentes (1/3) de rolos de K400 (contendo 74-75% de Al_2O_3), de K400R (75-76% de Al_2O_3) e de K2000 (81-83% de alumina).

Fez-se, em primeiro lugar, a caracterização granulométrica de um lote deste resíduo e da alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm, potencial candidata para substituição (ver tabela A3 em anexo e figura 19).

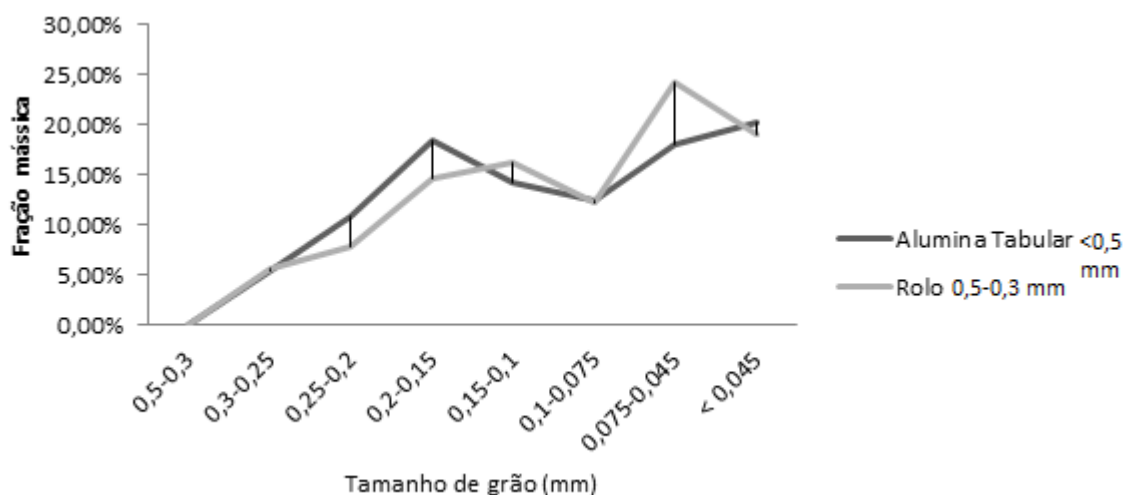


Figura 15 – Representação da distribuição granulométrica de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm e rolo moído com granulometria entre 0,5 a 0,3mm.

Os rolos moídos apresentam maior fração de grãos finos que a alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm.

Procedeu-se então à produção de pastas cerâmicas semelhantes à formulação fornecida no ponto 2.1.4.1, contendo cada uma a sua matéria-prima inerte de modo a efetuar os testes de determinação de retração linear, resistência à flexão e absorção de água (ver tabela A4 em anexo e valores médios na tabela 18).

Tabela 18 – Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos peneirados a granulometria < 0,5 a 0,3 mm e alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm.

Propriedade	Rolos peneirados a 0,3 mm	Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm
%R _{média}	2,46	0,74
RF _{média} (MPa)	29,3	18,1
AA _{média} (%)	11,72	11,48

Como era de esperar da maior finura granulométrica, o material que incorpora o resíduo tratado de rolos cozidos desenvolve maior retração linear durante a cozedura. Em consequência da superior maturação, é também maior a RF, ainda que não se alterem muito os valores de absorção de água, o que indicia comportamento semelhante perante choque térmico. O problema da reciclagem dos rolos reside na detecção de coloração



indesejável (bege) e de algumas manchas, resultado de contaminações do moinho ou dos tapetes de matérias-primas, como visto nas figuras A5 e A6 (anexo).

Procedeu-se assim à sinterização de novas formulações com resíduos moídos de rolos sinterizados, mas crivados em malhas mais finas - inferior a 70 e a 325 mesh, ou seja, 0,25 a 0,2 mm e <0,045 mm, respetivamente. As tabelas 19 e A7 (anexo) mostram as propriedades dos novos produtos.

Tabela 19 - Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água dos materiais que contêm rolos sinterizados, moídos e peneirados em malhas de 0,5-0,3, 0,25-0,2 e <0,045 mm.

Propriedade	Crivagem a 0,5-0,3 mm	Crivagem a 0,25-0,2 mm	Crivagem a <0,045 mm
%R _{média}	2,64	2,97	3,73
RF _{média} (MPa)	32	31,7	28,4
AA _{média} (%)	11,36	11,57	14,55

Com a diminuição da granulometria da matéria-prima inerte verifica-se um aumento da retração linear, uma vez que se incrementa a reatividade. Há diminuição da resistência à flexão porque a fração mais fina é mais reativa e origina maior consumo de alumina na reação de multização. A alumina tem módulo de Young superior à mulite. Apesar da retração aumentar com a diminuição da granulometria, há aumento da absorção de água.

Apenas as amostras contendo resíduo mais fino (crivado a <0,045 mm) não mostram sinais de contaminação. A sua coloração é branca, como se pode ver na figura A7 (anexo). No entanto, o uso de resíduo assim tratado faz aumentar os níveis de absorção de água, como atrás se indicou.

Por outro lado, dadas as dificuldades em dispor de meios de moagem na empresa para efetuar estas operações em conjugação com as operações rotineiras de moagem dos componentes primários das diferentes formulações em produção, contactou-se uma empresa especializada.

A empresa Zabo S.R.L. que poderia efetuar a moagem dos resíduos com granulometria inferior a 0,1 mm, ou seja, a 200 mesh. Os lotes enviados para a empresa são compostos por rolos de K400, K400R/K600 e K2000 em partes iguais. Foi efetuada a análise química percentual dos rolos, tabela 20.

Tabela 20 - Composição química (% ponderal) de resíduos de rolos, após moagem na empresa Zabo.

Matéria-prima	Rolos Zabo
Al ₂ O ₃	75,7
SiO ₂	17,4
CaO	0,1
K ₂ O	0,2
Na ₂ O	0,2
TiO ₂	0,3
Fe ₂ O ₃	0,4
MgO	0,1
ZrO ₂	5,7
Total	100



Tal como se esperava, a composição química dos rolos agora tratados não difere muito da composição química inicial de um rolo de K400R, mostrada na tabela 1. Avaliou-se também a sua distribuição granulométrica, sendo comparada com a da alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm (tabela 21), uma vez que a seguir se prepararam e estudaram as propriedades de misturas que englobam estes dois componentes, numa lógica comparativa (tabelas 22 e A6 em anexo).

Tabela 21 - Distribuição granulométrica de alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm e de rolos moídos na Zabo.

Granulometria (mm)	Rolos moídos na empresa Zabo (%)	Alumina inferior a 0,045 mm (%)
0,1-0,075	0,7	0,6
0,075-0,045	3,3	9,8
< 0,045	96	89,6

Tabela 22 - Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos moídos na empresa Zabo e a alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm.

Propriedade	Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	Rolo Zabo
%R _{média}	2,58	6,92
RF _{média} (MPa)	26,2	27,9
AA _{média} (%)	15,23	11,89

É óbvia a superior reatividade do resíduo moído, traduzida pelo valor de retração linear na cozedura mais de duas vezes superior ao do material com alumina. Em sintonia, é inferior o nível de absorção de água do primeiro material. No entanto, o ganho de resistência é mais moderado.

3.3. Formulação de pastas com uso de resíduos de rolos moídos e temperaturas máximas inferiores ao ciclo normal de K400R

Nas formulações padrão (K400R) e nas que maturam precocemente (v1 e v2), anteriormente discutidas, testou-se a incorporação do resíduo de rolos sinterizados e moídos na empresa Zabo. As formulações apresentam-se na tabela 23.



Tabela 23 – Composição (% ponderal) de matérias-primas de pastas K400R, K400R v1, K400R v2, K400R v3, K400R L1, K400R L2 e K400R L3.

Matéria-prima	Sem resíduo de rolos			Com uso de rolos moídos na empresa Zabo			
	K400R	v1	v2	v3	L1	L2	L3
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	25,0	10,0	15,0	15,0	25,0	15,0	15,0
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	5,0	20,0	15,0	15,0	5,0	12,5	11,5
Alumina calcinada	15,0	12,5	15,0	12,5	12,5	12,5	11,0
Alumina reativa	12,5	15,0	12,5	10,0	10,0	10,0	10,0
Fumo de sílica	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Zircónia mulite	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Argila	10,0	20,0	17,5	17,5	10,0	17,5	17,5
Caulino	15,0	5,0	7,5	7,5	15,0	7,5	7,5
Rolo moído em Zabo	-	-	-	5,0	5,0	7,5	10,0

Na composição v3, testada a nível industrial, procurou-se estudar o efeito da adição de 5% de rolos reciclados em relação à composição v2, já que houve substituição de 2,5% de alumina calcinada e alumina reativa. Espera-se acréscimo de reatividade relativamente ao material padrão (K400R), uma vez que aumento da fracção de menor granulometria nas matérias-primas.

Com a formulação L1 tentou-se perceber se o comportamento do material reciclado é semelhante ao da alumina reativa, ou antes, ao da alumina calcinada. Foi tida como base a formulação padrão, K400R, havendo substituição de 2,5% de alumina calcinada e reativa por rolos moídos na empresa Zabo.

A composição L2 deriva de v3, verificando as propriedades de uma pasta onde ocorre a substituição de 2,5% de alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm por material reciclado.

A formulação L3 tem menos 1% de alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm e menos 1,5% de alumina calcinada que L2, havendo substituição pelos resíduos moídos em Zabo.

As composições L1, L2 e L3 foram previamente prensadas e cozidas a nível laboratorial, de acordo com 2.1.4.1 a uma temperatura máxima de 1540°C. Os testes 2.1.5 e 2.1.6 foram realizados e as propriedades estão indicadas nas tabelas 24 e A7 (anexo).



Tabela 24 - Valores médios de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas K400R, K400R L1, K400R L2 e K400R L3, preparados laboratorialmente e cozidos a 1540°C.

Propriedade	K400R	L1	L2	L3
%R _{média}	0,05	0,16	0,04	-0,08
RF _{média} (MPa)	30,1	28,5	20,2	31,4
AA _{média} (%)	12,79	12,61	12,74	12,48

L1 é o material mais reativo (maior retração) e L3 é o que menos reage em igualdade de circunstâncias (mostra até expansão térmica). No entanto, a relação entre estes valores e a resistência mecânica e absorção de água não é clara. Por exemplo, L2 mostra inferior RF e em L3 a absorção de água é inferior, se bem que os valores desta variável são muito semelhantes em todos os materiais.

Como a absorção de água é um parâmetro de seleção usado na empresa, procedeu-se então à fabricação laboratorial – ver figura A4, em anexo - de rolos com composição L1, L2 e L3 e à produção industrial de rolos de K400R, K400R v2, K400R v3. A cozedura foi efetuada à temperatura máxima de 1540°C, na lógica anteriormente discutida de minimização de custos no ciclo de cozedura. As propriedades dos materiais após cozedura apresentam-se na tabela 25.

Tabela 25 - Propriedades de pastas de K400R, K400R v1, K400R v2, K400R v3, K400R L1, K400R L2 e K400R L3 cozidas a T_{máxima}=1540°C.

Propriedades	K400R	v2	v3	L1	L2	L3*
Diâmetro médio (mm)	42,72	42,30	42,27	42,35	42,56	40,89
Retração (%)	4,88	5,85	5,89	5,7	5,23	6,00
Resistência à flexão (MPa)	48,2	51,2	52,1	39,7	47,1	51,4
Módulo de Young (GPa)	84,9	92,2	97,8	69,2	87,1	85,1
Absorção de água (%)	7,78	7,51	7,42	7,87	7,99	8,53
Porosidade aberta (%)	21,11	20,56	20,34	-	21,42	22,31
Densidade (g/cm ³)	2,70	2,72	2,72	-	2,66	2,62
Resistência ao choque térmico (nº ciclos)	>5	>5	>5	>5	>5	>5

* L3 foi extrudido com um diâmetro diferente de todas as outras composições porque a fieira não estava disponível.

Em sintonia com as indicações anteriores, pode-se verificar com a formulação v3, contendo resíduo, é mais reativa que v2. A retração é superior e a porosidade aberta diminui, sendo superior o módulo de Young e a resistência à flexão. No entanto, o valor de absorção de água é inferior ao especificado para os rolos de K400R (7,76-8,25%), o que pode permitir diminuir a temperatura de cozedura destas pastas.

As propriedades do material L1 confirmam a tendência de acréscimo de reatividade induzido pela presença do resíduo. A retração é superior à do material padrão (K400R). No entanto, as alterações de composição – substituição de 2,5% de alumina calcinada e 2,5% de alumina reativa por resíduo e aumento de 7,5% da quantidade de caulino e consequente diminuição de argila – originam aumento da porosidade aberta e,



consequentemente, a absorção de água aumenta, com implicações negativas nas propriedades mecânicas.

Em L2, a substituição de 2,5% de alumina inferior a 0,045 mm por resíduo em relação à formulação v3 fez diminuir a reatividade: a retração é menor e o material densifica menos. O aumento de porosidade aberta e a diminuição das propriedades mecânicas são consequências óbvias.

Em relação à pasta L3 esperava-se que a reatividade aumentasse face a L2. Apesar de haver aumento da retração e da resistência à flexão, o módulo de Young diminui, já que a porosidade aberta aumenta. O aumento da porosidade provoca aumento da absorção de água, que é contraditório com a diminuição de densidade do material. Apesar do valor de AA não se encontrar na margem comercial de K400R, a conformação foi feita a nível laboratorial. O valor deverá diminuir se a pasta for produzida em condições industriais. Deverá ser efetuado um novo estudo de modo a entender como poderão evoluir as propriedades da formulação. Sendo este um estágio fabril não se investiu muito, em meios e tempo, de modo a esclarecer estas incongruências.

Os valores de densidade situam-se dentro dos parâmetros comerciais expectáveis de uma pasta de K400R ($\rho = 2,65-2,75 \text{ g/cm}^3$) exceto no caso da pasta L3. Crê-se, no entanto, que o valor de densidade pode aumentar com o processamento industrial, mais exigente e controlado logo no ato de extrusão. Todos os produtos possuem valores aceitáveis de módulo de Young, superiores a 60 GPa, e de resistência à flexão, superiores a 39 MPa.

Em estudos posteriores, deve ser avaliada a resistência à corrosão e ao ataque químico das novas formulações. Apesar do valor padrão de porosidade aberta estar compreendido entre 16-18%, a cozedura a menor temperatura (menos 25°C) origina produtos com maior nível de porosidade aberta. A pasta v2 apresenta um valor inferior (20,34%), enquanto L3 possui maior porosidade (22,31%). Mais uma vez, no entanto, espera-se a diminuição sistemática destes valores no material processado industrialmente.

Fizeram-se ainda ensaios complementares de caracterização das amostras, nomeadamente análises térmicas até 1400°C. Pretende-se esclarecer as reações que ocorrem durante a cozedura e aferir o comportamento expansivo. Foram estudadas as pastas K400R, v2, v3, L1, L2 e L3. As análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (ATD) apresentam-se nas figuras 20 a 25.



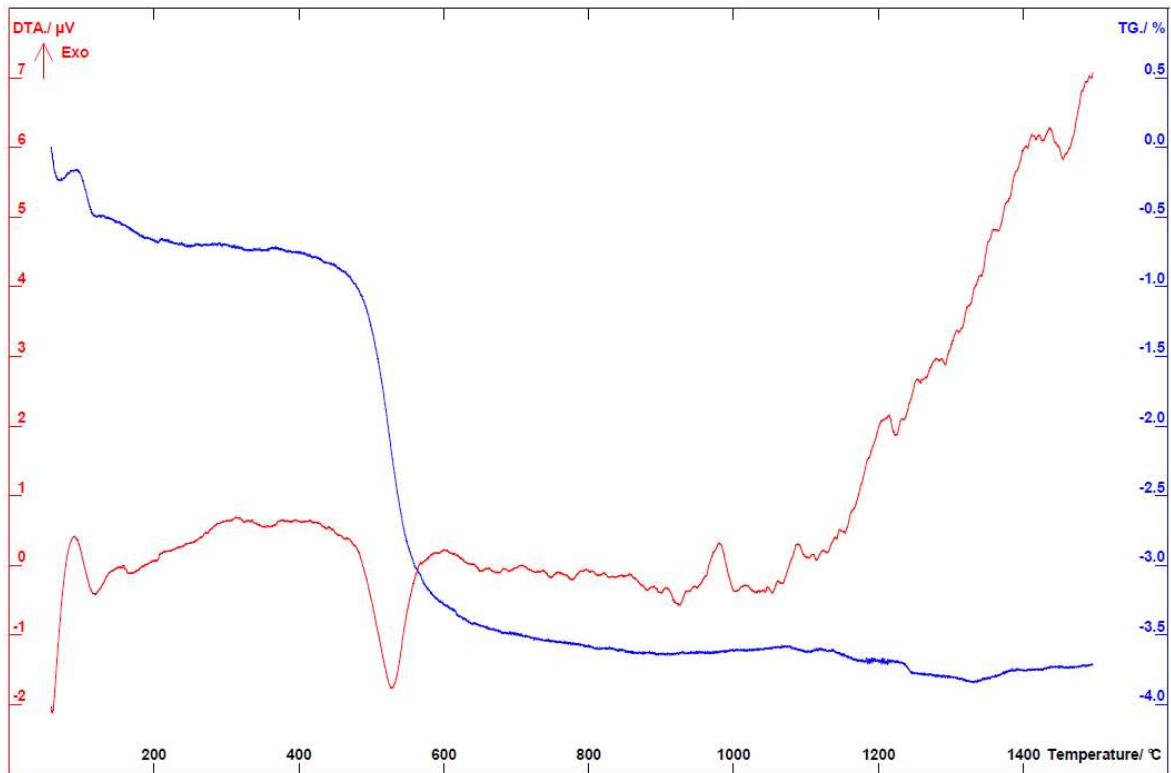


Figura 16 - ATD de uma pasta de K400R.

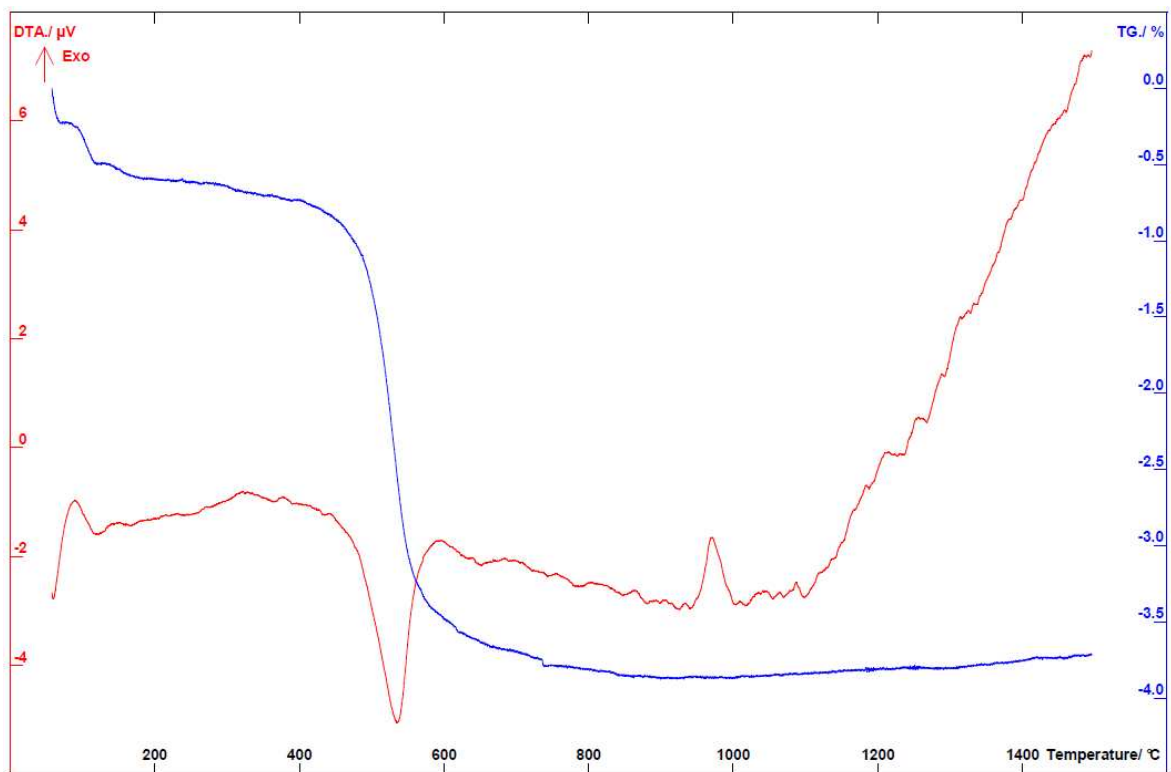


Figura 17 - ATD de uma pasta de K400R v2.



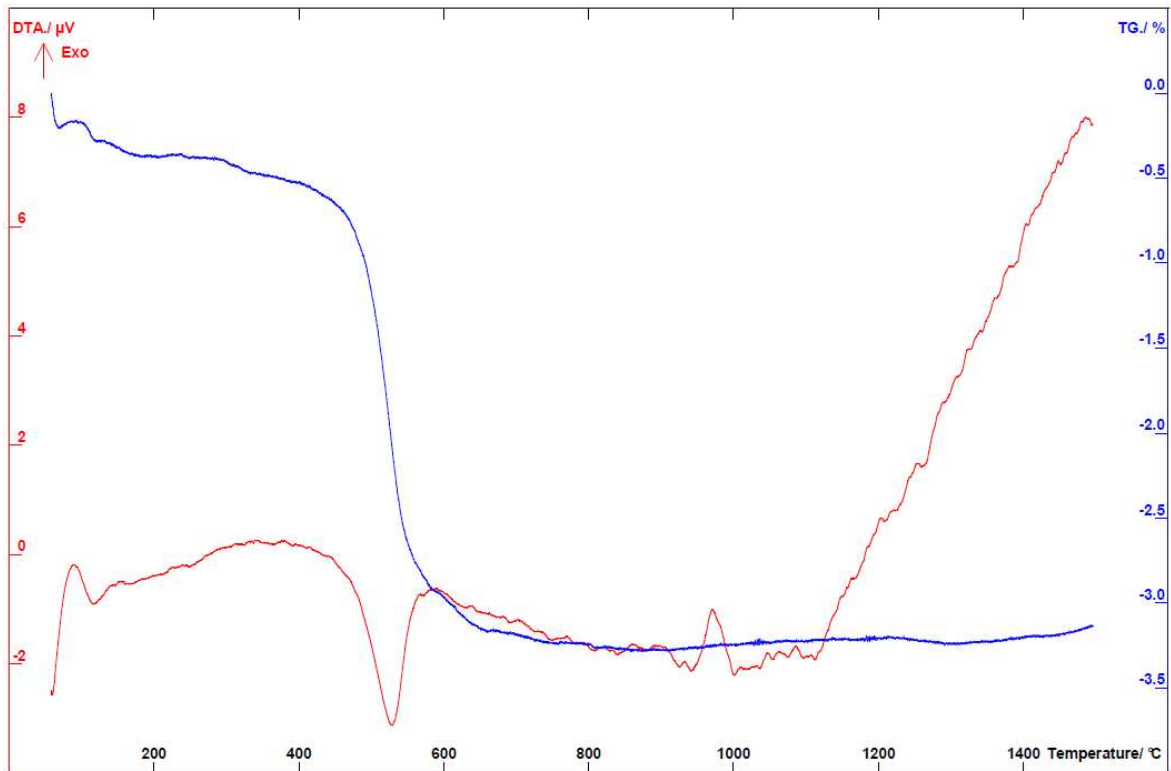


Figura 18 – ATD de uma pasta de K400R v3.

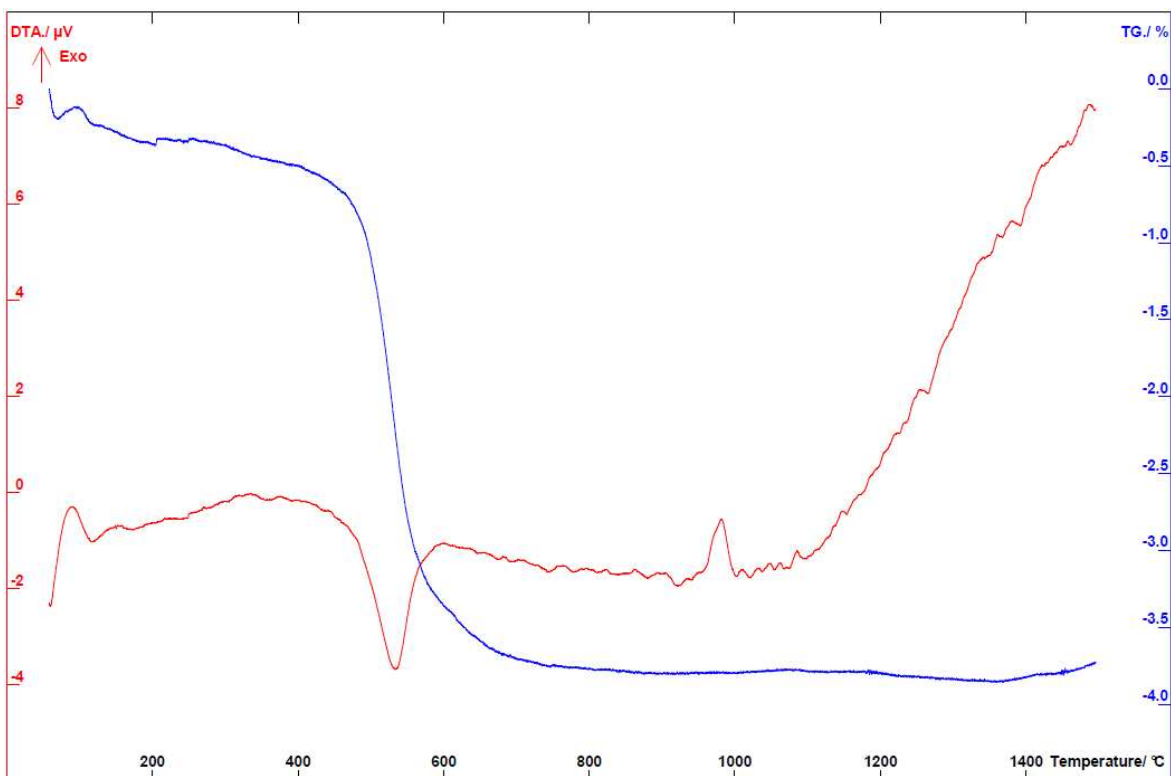


Figura 19 - ATD de uma pasta de K400R L1.



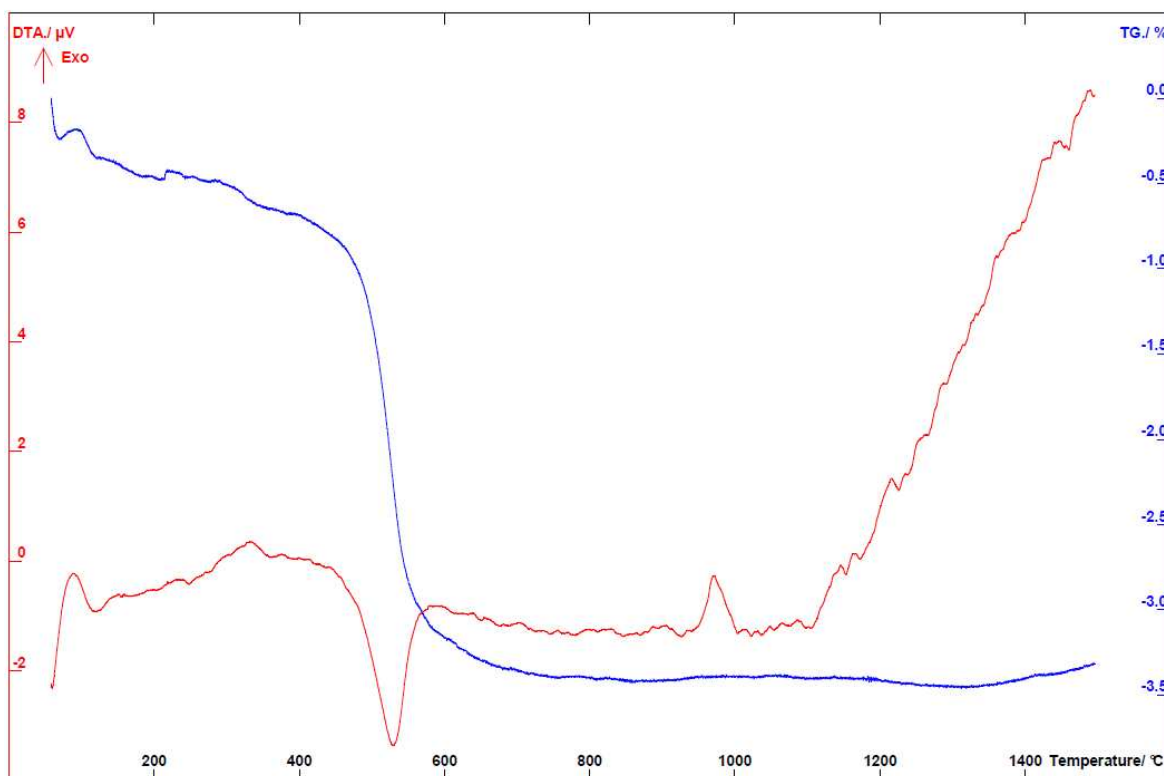


Figura 20 - ATD de uma pasta de K400R L2.

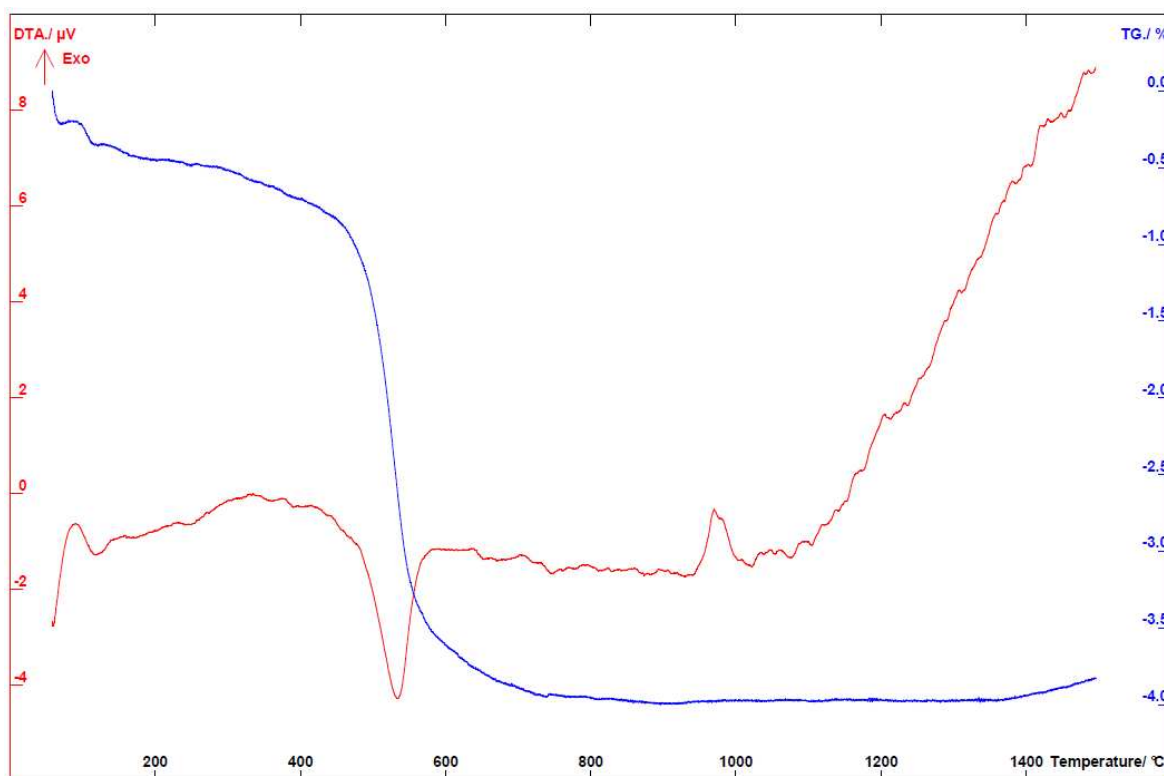


Figura 21 - ATD de uma pasta de K400R L3.

Nas ATDs, o pico endotérmico com máximo próximo de 550°C deve-se à eliminação de água de estrutura dos componentes argilosos. É acompanhado de perda de massa na TG, que se deve acentuar com a % relativa daqueles componentes na mistura, em



particular de caulino. O pico exotérmico observado próximo de 1000°C deve-se à transformação de metacaulinite/metargila na fase alumina γ e na espinela precursora da mulite, com formação simultânea de sílica livre. O crescimento fortemente exotérmico após 1100°C pode justificar-se pelos processos de cristalização da mulite e transformação de sílica amorfa em cristobalite. Estas transformações ocorrem em todas as amostras, logo espera-se que haja formação de mulite em todas.

Em relação às ATG, considerando que a perda de peso entre 500 e 600°C se deve à perda de água de estrutura e que esta provem maioritariamente da argila e caulino, estudou-se a variação entre argila e caulino, uma vez que a percentagem de matérias-primas se mantém constante na formulação da pasta (25%). As pastas K400R e K400R L1 apresentam na sua composição 10% de argila e 15% de caulino. K400R v2, v3, L2 e L3 contêm 17,5% de argila e 7,5% de caulino. Pela observação das figuras 20 e 23 relativamente às outras verifica-se que a variação de massa quando há perda de água de estrutura é maior para estas composições, bem como a variação de massa total. Deste modo pode-se afirmar que o caulino usado possui maior quantidade de água de estrutura do que a argila.

As curvas dilatométricas das amostras previamente sinterizadas de K400R, v2, v3, L2 e L3 mostram-se nas figuras A8-A12, em anexo. Os valores dos coeficientes de dilatação, estimados entre 20 e 1000°C, são fornecidos na tabela 26.

Tabela 26 – Valores dos coeficientes de expansão térmica de 20 a 1000°C de amostras das pastas de K400R, v2, v3, L2 e L3.

Propriedades	Coeficiente de expansão térmica (20-1000°C) (1/K)
K400R	$6,472 \times 10^{-6}$
K400R v2	$6,09 \times 10^{-6}$
K400R v3	$6,117 \times 10^{-6}$
K400R L2	$5,759 \times 10^{-6}$
K400R L3	$6,057 \times 10^{-6}$

Pela análise das curvas dilatométricas verifica-se que até à temperatura máxima ensaiada (1300°C) nenhuma amostra entra em processo de densificação por formação de fase líquida. Este processo seria identificado por uma acentuada e contínua retração. Aquele comportamento era esperado, uma vez que se trata de material refratário que carece de sinterização a temperatura superior a 1500°C, como antes se discutiu. As diferenças comportamentais entre amostras são pouco relevantes até 1000°C.

Os valores de coeficiente de expansão térmica não são superiores a $6,4 \times 10^{-6}$ 1/K confirmando a sua elevada resistência ao choque térmico, podendo-se também afirmar que não existe sílica livre na estrutura do refratário.

Fez-se também análise microestrutural das amostras, por microscopia electrónica de varrimento (MEV). A figura 26 mostra imagens representativas da microestrutura de um refratário do tipo sílico-aluminoso, como os que foram agora processados (K400R). Observa-se uma matriz mulítica, com partículas de forma acicular, à mistura com grãos de alumina tabular, partículas de zircónia e ainda fase vítrea. A análise química com



microsonda (EDS) permitiu distinguir os vários elementos representativos, identificados por cores distintas nas figuras.

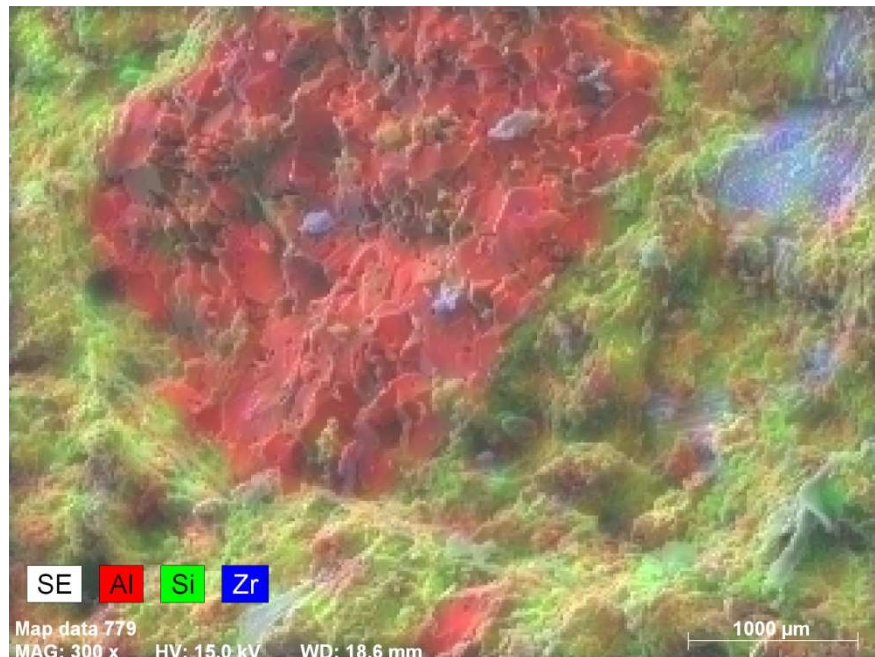


Figura 26 - Imagem de MEV/EDS de uma superfície de fratura de um rolo de K400R.

A figura 27 apresenta uma superfície de fratura de um rolo refratário de uma pasta de K400R v2. Pode-se ver a morfologia acicular da zircónia.

Apesar de não se ter efetuado um estudo muito detalhado, pode concluir-se que a microestrutura das amostras não se altera de forma significativa, em relação à natureza, forma e tamanho dos grãos, grau de densificação e ausência de porosidade interna. Esta proximidade está em sintonia com as semelhanças de composição química e mineralógica dos materiais.

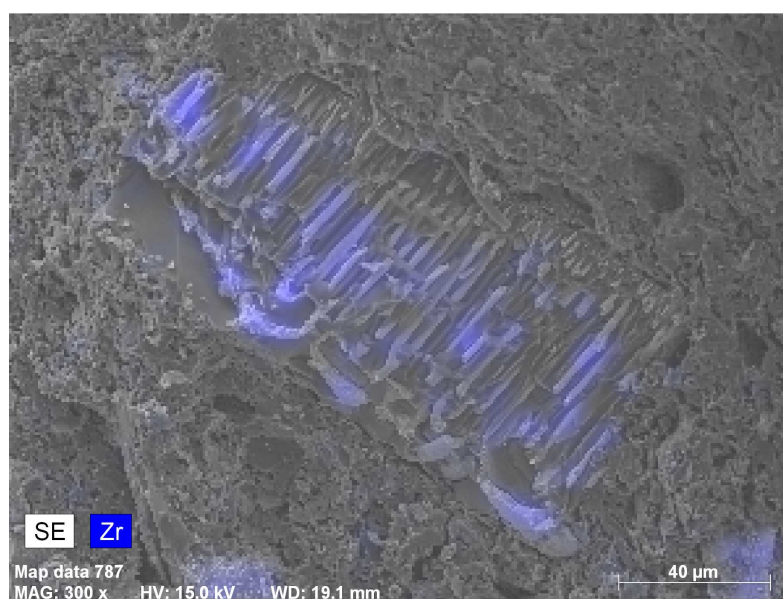


Figura 27 - Imagem de MEV/EDS de uma superfície de fratura de um rolo de K400R v2.



3.4. Cálculo da poupança com a introdução de resíduos e diminuição da temperatura de cozedura com novas formulações de pastas

A tabela 27 lista os custos das matérias-primas usadas nas distintas formulações e o balanço para cada formulação, considerando as cotações de mercado de Abril de 2011. O custo associado aos rolos representa o gasto no seu tratamento e transporte.

Tabela 27 - Custos das matérias-primas usadas e o custo por quilograma de cada pasta, em Abril de 2011.

Matéria-prima	Custo €/kg	K400R	v1	v2	v3	L1	L2	L3
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	0,91	0,2275	0,0910	0,1365	0,1365	0,2275	0,1365	0,1365
Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm	0,91	0,0455	0,1820	0,1365	0,1365	0,0455	0,1138	0,1047
Alumina calcinada	0,58	0,0870	0,0725	0,0870	0,0725	0,0725	0,0725	0,0638
Alumina reativa	1	0,1250	0,1500	0,1250	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
Fumo de sílica	0,58	0,0145	0,0145	0,0145	0,0145	0,0145	0,0145	0,0145
Zircónia mulite	1,565	0,2348	0,2348	0,2348	0,2348	0,2348	0,2348	0,2348
Argila	0,274	0,0274	0,0548	0,0480	0,0480	0,0274	0,0480	0,0480
Caulino	0,202	0,0303	0,0101	0,0152	0,0152	0,0303	0,0152	0,0152
Rolo	0,158	-	-	-	0,0079	0,0079	0,0119	0,0158
Cola	0,205	0,00164	0,00164	0,00164	0,00164	0,00164	0,00164	0,00164
Desfloculante	0,277	0,000277	0,000277	0,000277	0,000277	0,000277	0,000277	0,000277
	Total	0,7939	0,8116	0,7993	0,7677	0,7623	0,7489	0,7350
	% Poupança		- 2,23	- 0,68	3,30	3,98	5,67	7,41

A poupança energética na cozedura foi calculada assumindo o gasto de gás na sinterização do produto padrão K400R, à temperatura máxima de 1560°C, contra aquele que está associado aos ciclos das novas formulações (temperatura máxima de 1540°C). A média dos consumos para os ciclos de cozedura normal é de 1010 m³, reduzindo-se para cerca de 870 m³ nas novas formulações. Isto representa uma poupança de gás de 13,9%, sendo a poupança fácil de estimar a partir do custo unitário de combustível (naturalmente variável, mas tendencialmente crescente).



4. Conclusão

O presente estágio facultou uma importante vivência prática da realidade fabril associada à fabricação de um produto cerâmico técnico. Só por si, o enriquecimento de conhecimentos adquirido justifica a aposta assumida na sua aceitação.

Além do acompanhamento da atividade fabril, a empresa perspectivou desafios associados à melhoria produtiva, numa lógica de redução de custos e de reutilização de resíduos gerados no processo. Foram, por isso, estudadas novas formulações a partir do produto base de maior expressão comercial (K400R), com o intuito de baixar a temperatura de sinterização e incorporar uma fracção moída e crivada de rejeitos de rolos sinterizados. Pequenos ajustes nas percentagens dos outros componentes das misturas foram necessários e assumidos também numa lógica de poupança de custos com matérias-primas.

Nas pastas v1, v2 foram alteradas as quantidades e tipos de alumina, com o propósito de baixar, em cerca de 20°C, a temperatura de cozedura. Este objetivo foi alcançado, sem prejuízo das propriedades relevantes do produto.

As pastas v3, L1, L2 e L3, foram formuladas com quantidades distintas de resíduos de rolos cozidos, previamente moídos e crivados, nas instalações da empresa e em outra especialmente vocacionada para este efeito (Zabo). Estes resíduos englobam massas sensivelmente iguais de três tipos de rolos - K400, K400R/K600 e K2000. As percentagens de incorporação oscilaram entre 5 a 10%, em substituição de alumina. As formulações L1, L2 e L3 não foram ainda testadas a nível industrial, sugerindo-se que mais estudos sejam efetuados futuramente.

Correntemente, a empresa incorpora todo o resíduo de produção pré-sinterizado nas formulações, correspondendo a cerca de 15% em massa (rolos crus).

As pastas v2 e v3 desenvolvem produtos com valores de AA inferiores ao desejável. Se, por um lado, esta indicação revela superior reatividade do material e mais precoce maturação, a explorar na diminuição da temperatura de sinterização, por outro lado pode traduzir-se em menor resistência ao choque térmico, efetivamente comprovada quando se praticam maiores gradientes térmicos (colocação direta dos rolos no solo). Por sua vez, as pastas L1 e L2 desenvolvem produtos que têm valores de AA dentro das especificações da empresa para o produto K400R, enquanto a pasta L3 origina valores excessivos.

Todas as novas formulações, com exceção de L3, desenvolvem produtos cujas densidades respeitam as especificações comerciais ($\rho = 2,65\text{-}2,75 \text{ g/cm}^3$). Espera-se ainda um aumento destes valores em fase de processamento industrial, mais exigente e controlado que o estudo laboratorial, sobretudo na fase de extrusão.

Os produtos preparados laboratorialmente possuem valores de módulo de Young superiores a 60 GPa, sendo a resistência à flexão superior a 39 MPa, como era desejado.

Os valores dos coeficientes de expansão térmica, determinados no aquecimento de amostras previamente sinterizadas, não se afastam do material padrão ($6,4 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$) e tendem mesmo a diminuir nas novas formulações.

A estimativa preliminar dos ganhos económicos associados ao uso dos resíduos, em substituição de alguns componentes, e à alteração parcial das fracções ponderais de



alguns componentes (numa lógica de substituição de componentes mais caros), associada à diminuição do volume de gás necessário à cozedura dos rolos, que se pretende decorra cerca de 20°C abaixo das praticadas atualmente, revela-se promissora.

Em termos de trabalho futuro sugere-se o estudo da resistência à corrosão e ao ataque químico das novas formulações, uma vez que o valor de porosidade aberta recomendado deve oscilar entre 16-18%. De facto, o abaixamento da temperatura máxima de sinterização não permite eliminar igual volume de porosidade aberta, que tende a aumentar relativamente à amostra padrão. O valor mais baixo foi conseguido com a formulação v2, de 20,34%, sendo máximo (22,31%) no caso do material L3. Contudo, espera-se que os níveis de porosidade aberta dos produtos diminuam com a conformação industrial, muito por conta das exigentes condições de processamento (ex. extrusão).

Sugere-se também a realização de ensaios industriais das novas formulações L, para permitirem a desejável optimização processual, nomeadamente em termos de redução da temperatura de sinterização. Este estudo, conduzido de forma sistemática, deverá ainda permitir incorporar quantidades crescentes de resíduo, mitigando os efeitos nefastos agora identificados de forma muito preliminar.



Bibliografia

1. W.E Lee, and W.M. Rainforth. "Ceramic microstructures – Property control by processing", First edition, Chapman & Hall, London (1994).
2. K. Shaw. "Refractories and their uses", Applied Science Publishers Ltd. (1972).
3. A.M. Segadães "Refratários", Primeira Edição (1997).
4. D.J Duval, S.H Risbud, and J.F. Shackelford, "Ceramic and glass materials: structure, properties and processing", Chapter 2 – Mullite. (2008).
5. S. Achari and L.N. Staphy "Mullite-based refractories for molten-metal applications", American Ceramic Society Bulletin, 82, p. 33-38 (2003).
6. A. Grisoni e G. Grungo "I materiali refrattari ed il loro impiego nell'industria ceramica" Faenza Editrice S.P.A. (1993)
7. S.A.T. Redfern "The kinetics of dehydroxylation of kaolinite", *Clay Minerals*, 22, p. 447-456 (1987).
8. S.P. Chaudhuri "Mullite in hard porcelain", Reprint from the Transactions of the Indian Ceramic Society, Vol. XXXII, p.135-139 (1973).
9. C.Y. Chen and W.H. Tuan "The processing of kaolin powder compact", *Ceramics International*, 27, p. 795-800 (2001).
10. W.E. Lee and Y. Iqbal "Influence of mixing on mullite formation in porcelain", *J. European Ceramic Society*, 21, p. 2583-2586 (2001).
11. C.Y. Chen, C.S. Lan and W.H. Tuan "Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts", *Ceramics International*, 26, p. 715-720 (2000).
12. S. Lee, Y.J. Kim and H. Moon "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope", *J. Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 82, p. 2841-2848 (1999).
13. C.J. McConville, W.E. Lee and J.H. Sharp "Microstructural evolution in fired kaolinite", *British Ceramic Transactions*, Vol. 97, p. 162-168 (1998).
14. H. Schneider, K. Okada, J. Pask "Mullite and Mullite Ceramics" John Wiley & Sons Ltd (1994).
15. H. Shin, C-S. Kim and S-N Chang "Mullitization from a multicomponent oxide system in the temperature range 1200-1500°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, p. 1237-1240 (2000).
16. A. Souto, F. Guitian and S. de Aza "Purification of mullite by reduction and volatilization of impurities", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, p. 2660-2664 (1999).
17. M.D. Sacks, K. Wang, G.W. Scheffele and N. Bozkurt "Effect of composition on mullitization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, p. 663-672 (1997).
18. V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam and M. Balasubramanian "Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures", *Ceramics International*, 29, p. 561-571 (2003).
19. L.J. Andrews, G.H. Beall, and A. Lempicki, "Luminescence of Cr^{3+} in mullite transparent glass ceramics", *J. Lumin.* 36, p. 65-74 (1986).
20. K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold, J.E. Patterson, H. Schneider, M. Schmuecker, and D. Voll, "Structural evolution in gel-derived mullite precursors", *J. European Ceramic Society* 16, p. 1299-1308 (1996).
21. C. Paulmann "Study of oxygen vacancy ordering in mullite at high temperature" *Phase Trans.* 59, p. 77-90 (1996).
22. R.H. Insley "Electrical properties of alumina ceramics", in *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, American Ceramic Society, p. 293-297 (1990).



23. W.H. Gitzen "Alumina as a ceramic material", American Ceramic Society Special Publication Nº4, Westerville, Ohio (1970).
24. C.S. Marchi, M. Kouzeli, R. Rao, J.A. Lewis and D.C. Dunand "Alumina-aluminium interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture", Scripta Materialia, 49, p. 861-866 (2003).
25. J.H. Duncan and W.E.C. Creyke "Formation and stability of β - Al_2O_3 in α - Al_2O_3 ceramics", Transactions of the British Ceramic Society, 68, p. 137-144 (1969).
26. H. Böhm and S. Blackburn "Effect of mixing procedure on fine alumina paste extrusion", British Ceramic Transaction, 93, p. 169-177 (1994).
27. "Engineered materials handbook-Ceramics and Glasses", Vol.4, Ed.ASM International, USA (1991).
28. C. Aksel "Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting", Ceramics International, 29 (2003), p. 311-316.
29. D.S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean and C. Martin "Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories", J. American Ceramic Society, 86, p. 105-111 (2003).
30. J.-H. Park K.-H Kim J.-M. Cho and S.-K Lim "Fabrication of β - and β' - Al_2O_3 tubes pressureless powder packing forming salt infiltration", J. of Mat. Science, 33, p. 5695-5702 (1998).
31. C.-K. Lin and T.-C. Kuo "Size effect on thermal shock behavior of an alumina", J. of the Ceram. Soc. of Japan, Int. Edition, 105, p. 1148-1153 (1997).
32. R. Reathcote "Zirconia", Royal American Ceramic Society Bulletin, 72, p. 123-124 (1993).
33. R. Esteves, "Zirconium and Zirconia Ceramics", Magnesium Elektron, p. 34-47 (1986).
34. K. Haberko, A. Ciesla and A. Pron "Sintering behavior of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels", Ceram. Int., p. 111-116 (1975).
35. W. M. Kriven "Martensitic toughening of ceramics", Mat. Sci. and Eng. A127, p. 249-255 (1990).
36. R. Ramamoorthy, D. Sudararaman and S. Ramasamy "Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs", Solid State Ionics, v.123, p. 271-278 (1999).
37. Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V. "Transformation toughening of ceramics", CRS Press, p. 232, (1989).
38. Mechke, F., Claussen, N., "Phase-stability of fine-grained (Mg-Y)PSZ" Am. Ceram. Soc, 78, p.1997-1999, (1995).
39. A.C Mazzei and J. A. Rodrigues "Alumina-mullite-zirconia composites obtained by reaction sintering – Part I Microstructure and mechanical behaviour", J. of Mat. Science 35, p. 2807-2814 (2000).
40. G.Y. Onoda "Mechanism of plasticity in clay-water systems", Science of Whitewares, Published by the American Ceramic Society, USA, p. 79-87 (1996).
41. S.B. Cannon and A.M. Wynn "A new method for establishing the upper and lower limits of clay plastic behaviour", Interceram, Vol. 48, nº1, p. 9-15 (1999).
42. J.J. Benbow, T.A. Lawson, E.W. Oxley and J. Bridgwater "Prediction of paste extrusion pressure", Ceramic Bulletin, Vol.68, nº 10, p. 1821-1824 (1989).
43. S. Blackburn and T.A. Lawson "Mullite-alumina composites by extrusion", J. Am. Ceram. Soc., 75, p. 953-957 (1992).
44. A. Sonntag, U. Isenmann, B. Knappe, M. Habermann and D. Sonntag "Concetti di rulli universali per applicazioni standard ed estreme", Ceramica informazione, litografica Faenza, p 699-708 (2003)
45. Catálogo comercial da empresa Refrattari Speciali (2011)



46. J.M.F. Ferreira, PM.C. Torres, M.S. Silva and J.A. Labrincha "Recycling of sludges generated from natural stones cutting processes in ceramic formulations" Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 389-395 (2002).
47. M.G. Costa, M.J.P. Ribeiro and J.A. Labrincha "Reutilização in situ das lamas residuais de uma indústria cerâmica", Cerâmica Industrial, 7, p. 44-50 (2002).



ANEXOS



Tabela A 1 – Ciclo de cozedura de matérias-primas.

Step	t _{programa} (min)	T (°C)
0	0	25
1	150	900
2	185	1000
3	425	1300
4	455	1300



Figura A 1 - Determinação da flexão sofrida por um rolo refratário após aplicação de uma carga, de modo a calcular E.



Figura A 2 - Secagem dos rolos após teste de resistência à flexão.

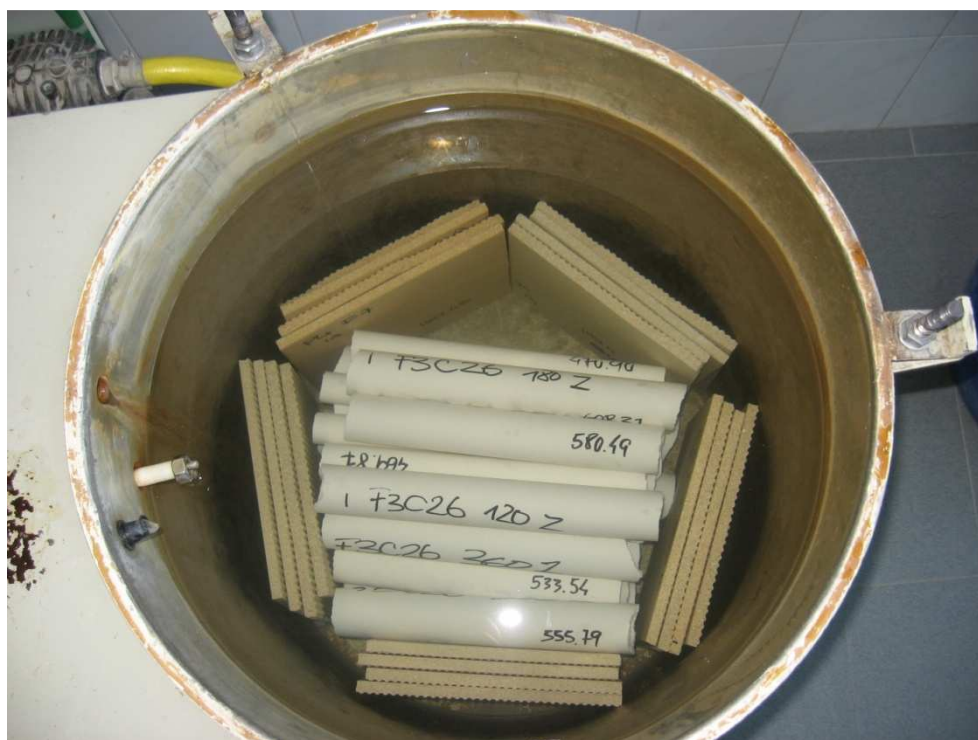


Figura A 3 – Amostras de rolo refratário após ciclo do porosímetro.



Figura A 4 - Extrusão à escala laboratorial de um rolo refratário.

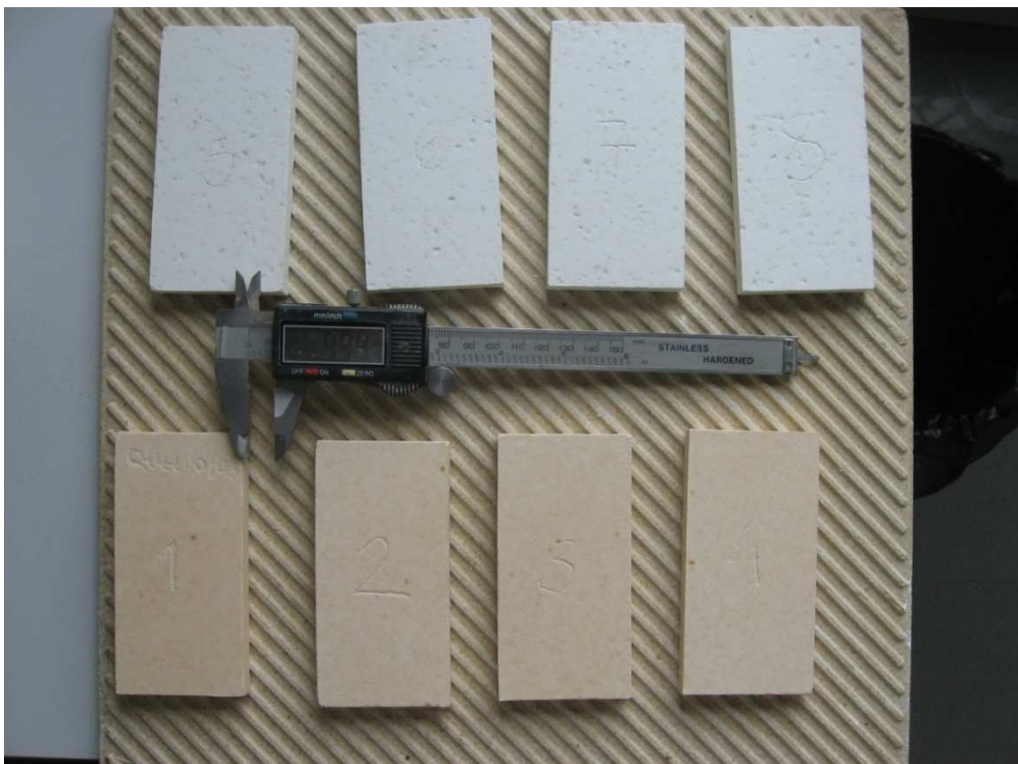


Figura A 5 – Provetes de pasta cerâmica com rolo moído e peneirado entre 0,5 a 0,3 mm e alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm, após sinterização.



Figura A 6 – Provete de pasta cerâmica com rolo moído e peneirado entre 0,5 a 0,3 mm, após sinterização.



Figura A 7 - Provets de pastas cerâmicas com rolo moído e peneirada entre 0,5 a 0,3, 0,25 a 0,2 e inferior a 0,045 mm respectivamente, após sinterização.

Tabela A 2 - Propriedades das pastas de K400R e K400R v1 a várias temperaturas máximas, à escala laboratorial.

Propriedades	Temperatura máxima (°C)							
	1500		1520		1540		1560	
	K400R	K400R v1	K400 R	K400R v1	K400 R	K400R v1	K400 R	K400R v1
Retração (%)	3,8	4,14	4,63	5,09	5,35	5,91	6,27	6,9
Absorção de água (%)	10,4	9,22	9,39	8,48	8,59	7,43	7,28	6,31
Porosidade aberta (%)	26,29	23,91	23,04	22,4	22,69	20,19	19,87	17,69
Densidade (g/cm ³)	2,53	2,59	2,45	2,65	2,64	2,72	2,73	2,8



Tabela A 3 - Distribuição granulométrica de alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm e de rolos moídos na R.S.

Granulometria (mm)	Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm	Rolo 0-0,3 mm
1-0,5		
0,5-0,3	0,13%	0,11%
0,3-0,25	5,56%	5,60%
0,25-0,2	10,90%	7,79%
0,2-0,15	18,42%	14,68%
0,15-0,1	14,24%	16,28%
0,1-0,075	12,51%	12,21%
0,075-0,045	18,05%	24,30%
< 0,045	20,19%	19,03%

Tabela A 4 - Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos peneirados a granulometria < 0,5 a 0,3 mm e alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm.

Amostra	Rolos peneirados a granulometria < 0,5 a 0,3 mm				Alumina tabular com granulometria inferior a 0,5 mm			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Comprimento (mm)	107,23	107,28	107,32	107,35	109,18	109,15	109,2	109,21
Carga (Kg)	117,8	94,1	101,1	98,3	74	72,1	75,6	63,3
Largura (mm)	54,05	53,95	54,07	53,94	55,36	55,39	55,51	55,45
Espessura (mm)	9,86	9,62	9,74	9,87	10,12	10,37	10,25	10,05
%R	2,52	2,47	2,44	2,41	0,75	0,77	0,73	0,72
RF (MPa)	33	27,8	29	27,6	19,2	17,8	19	16,7
AA (%)	11,57	11,74	11,7	11,87	11,4	11,52	11,42	11,59

Tabela A 5 – Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos peneirados a granulometria <0,5 a 0,3 mm, <0,25 a 0,2 e <0,045 mm.

Amostra	Rolo peneirado a < 0,5 a 0,3 mm				Rolo peneirado a <0,25 a 0,2 mm				Rolo peneirado a <0,045 mm	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
Comprimento (mm)	107	107,11	107,03	107,23	106,78	106,78	106,83	106,55	105,78	106,01
Carga (Kg)	116,4	106,2	114,8	114,4	108,7	103,8	110,6	103,2	81,7	82,1
Largura (mm)	53,84	53,71	53,91	53,83	53,66	53,58	53,62	53,41	53,17	53,16
Espessura (mm)	9,55	10,02	10,09	9,7	9,77	9,62	9,64	9,39	9,13	8,73
%R	2,73	2,63	2,7	2,52	2,93	2,93	2,88	3,14	3,84	3,63
RF (MPa)	34,9	28,9	30,8	33,2	31,2	314	30,8	32,3	27,2	29,8
AA (%)	11,27	11,24	11,28	11,65	11,89	11,44	11,75	11,19	14,81	14,29



Tabela A 6 - Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para pastas de rolos moídos na empresa Zabo e a alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm.

	Alumina tabular com granulometria inferior a 0,045 mm				Rolo Zabo			
Amostra	1	2	3	4	1	2	3	4
Comprimento (mm)	109,47	109,62	109,65	108,72	101	103,06	102,81	102,68
Carga (Kg)	82,3	67,2	73,6	72,4	67,5	50,8	41,8	61,1
Largura (mm)	55,11	55,29	55,1	54,59	50,56	52,12	51,94	51,27
Espessura (mm)	8,72	8,76	8,94	8,36	7,35	7,74	7,64	7,51
%R	2,48	2,35	2,32	3,16	8,18	6,31	6,54	6,65
RF (MPa)	28,9	23,3	24,6	27,9	36,4	23,9	20,3	31,1
AA (%)	15,5	15,41	15,7	14,3	10,1	12,51	12,69	12,26

Tabela A 7 - Valores de retração linear, resistência à flexão e absorção de água para as pastas K400R, L1, L2 e L3.

	K400R			L1			L2			L3		
Amostra	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Comprimento (mm)	109,95	109,92	109,97	109,76	109,93	109,78	109,82	110,03	110,02	110,22	109,92	110,16
Carga (Kg)	102,3	102,9	113,1	99,1	98,8	103,4	74,6	72,7	61,8	110,2	108,6	112,8
Largura (mm)	55,26	55,43	55,26	55,19	55,18	55,2	55,15	55,34	55,4	55,25	55,36	55,38
Espessura (mm)	9,57	9,75	9,75	9,67	9,73	9,66	9,28	9,75	9,79	9,65	9,77	9,62
%R	0,05	0,07	0,03	0,22	0,06	0,20	0,16	-0,03	-0,02	-0,18	0,07	-0,15
RF (MPa)	29,7	28,7	31,7	28,2	27,8	29,5	23,1	20,3	17,1	31,5	30,2	32,4
AA (%)	12,06	12,47	13,85	12,99	12,39	12,46	12,59	12,67	12,96	12,57	12,43	12,45



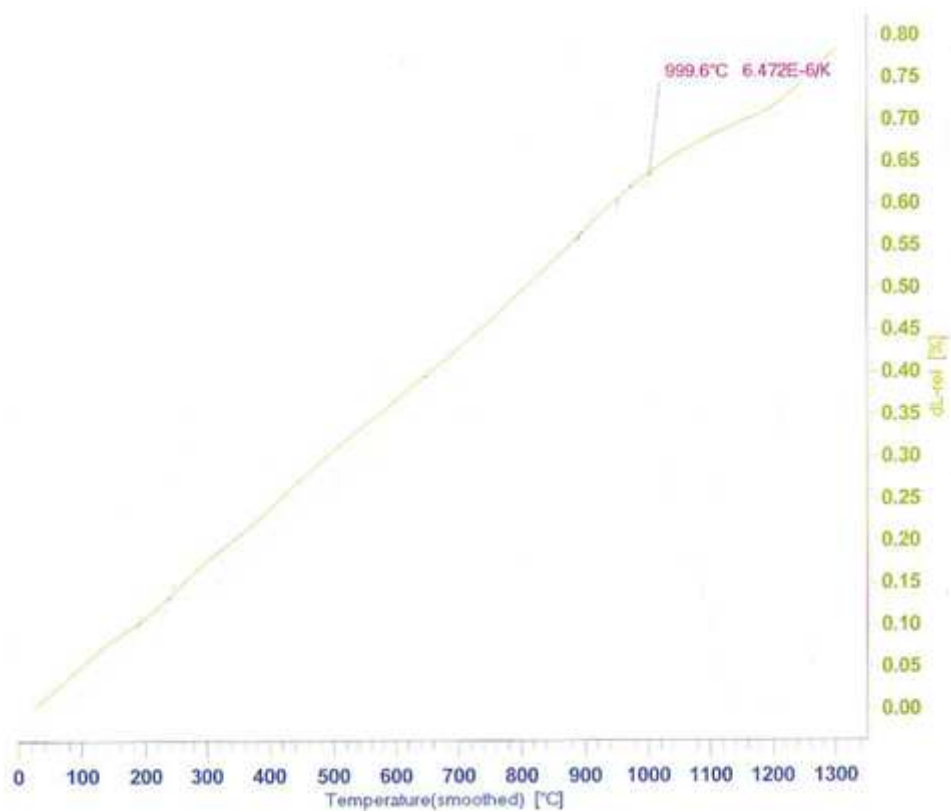


Figura A 8 - Dilatometria de um provete cozido de K400R.

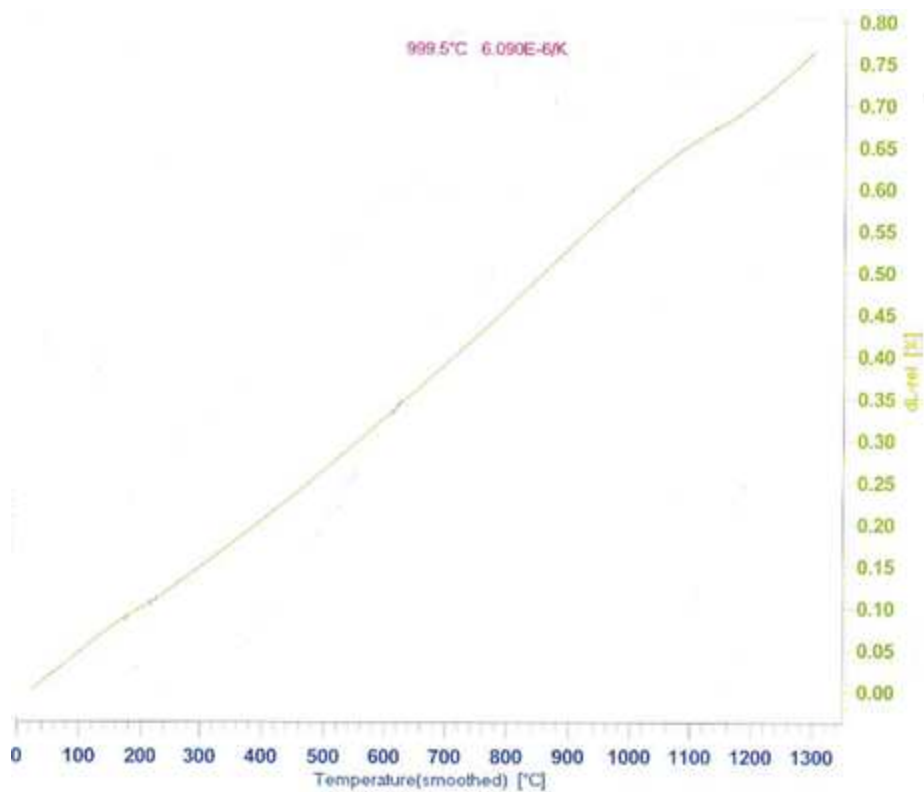


Figura A 9 - Dilatometria de um provete cozido de K400R v2.



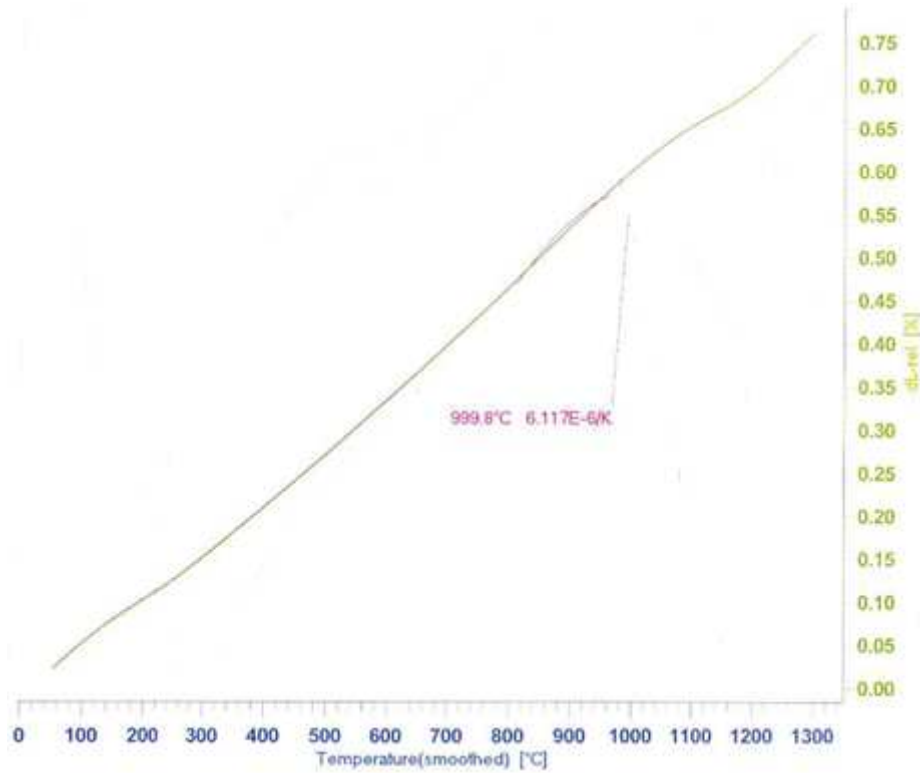


Figura A 10 - Dilatometria de um provete cozido de K400R v3.

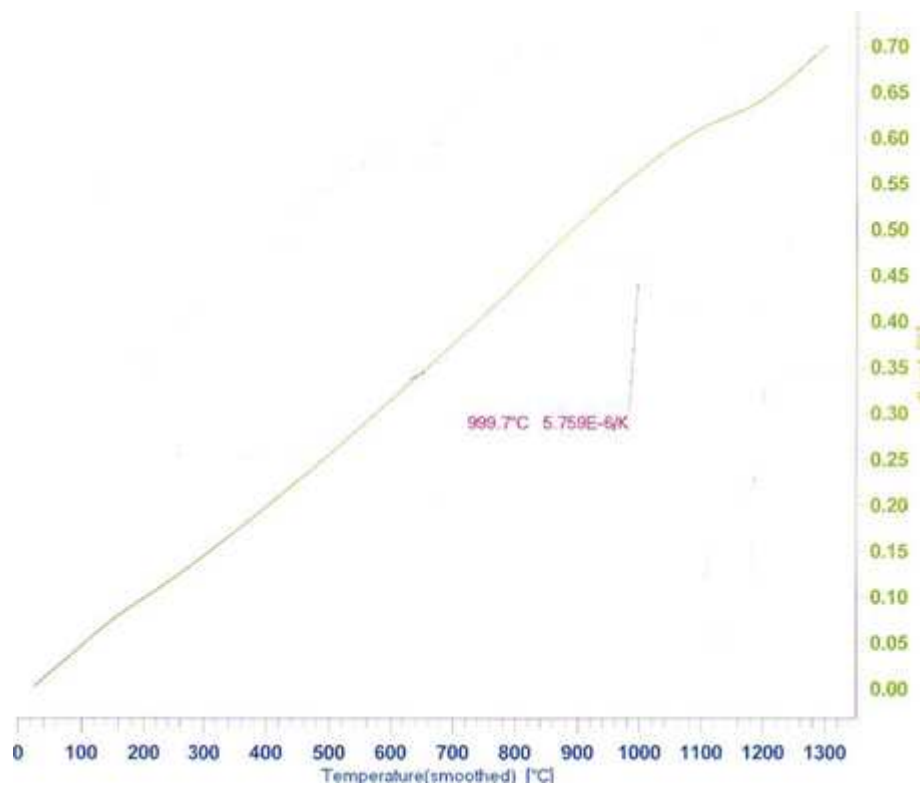


Figura A 11- Dilatometria de um provete cozido de K400R L2.



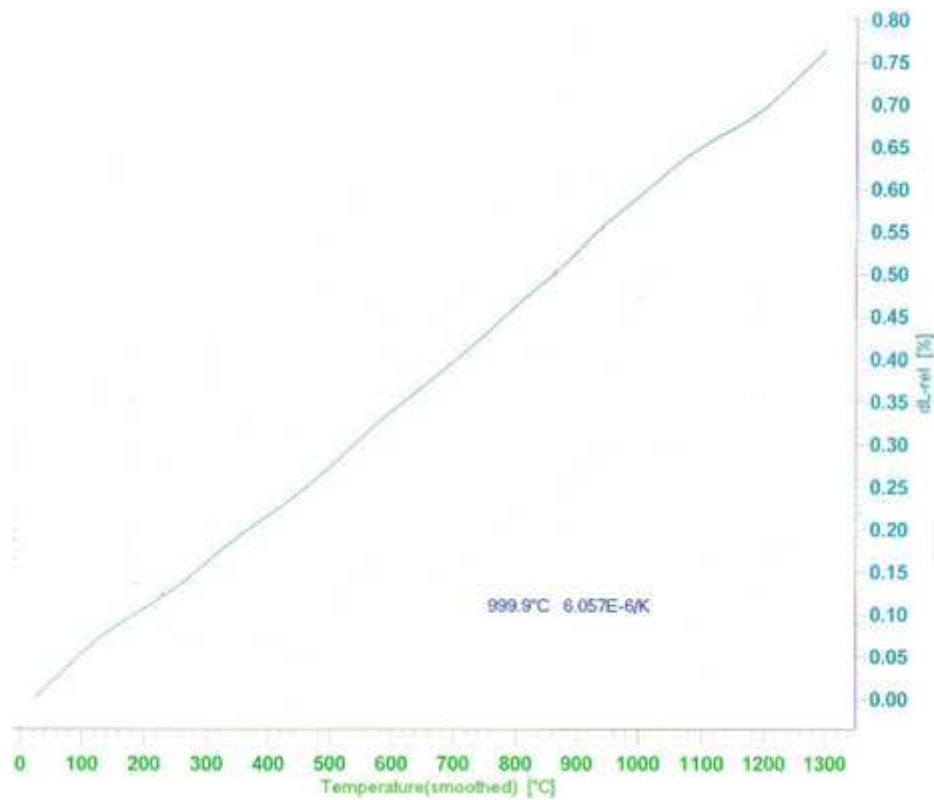


Figura A 12 – Dilatometria de um provete cozido de K400R L3.